

# 博 士 論 文

セラミックス系歯科用材料の色調および透光性の制御

Coloration and Transparency Control of Ceramics Dental Materials

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

博士後期課程 社会人特別コース

学位区分：博士（工学）

学 籍 番 号： 1 2 0 6 0 1 2

氏 名： 田 中 秀 和

学位論文審査委員：

主指導教員 前田 敏彦 教授

副指導教員 古田 守 教授

副指導教員 河野 日出夫 教授

副指導教員 楠川 量啓 教授

副指導教員 川原村 敏幸 准教授

2017年3月

# 目次

第1章	序論	1
1.1.	セラミックス歯科材料の概要	1
1.2.	金属焼付用陶材	4
1.3.	切削加工用セラミックス	5
1.4.	研究の目的と本論文の構成	7
	参考文献	9
第2章	歯科用陶材の熱安定性におよぼす乳濁材の効果	12
2.1.	緒言	12
2.2.	実験方法	12
2.3.	結果および考察	14
2.3.1.	生成結晶の種類と量的関係	14
2.3.2.	熱膨張係数の安定性	18
2.3.3.	陶材の透明性	18
2.4.	結言	20
	参考文献	21
第3章	歯科用陶材の焼成温度と焼成収縮に与える粒度分布の影響	22
3.1.	緒言	22
3.2.	実験方法	23
3.3.	結果および考察	25
3.4.	結言	32
	参考文献	33
第4章	歯科用陶材の銀による着色とセリウムによる抑制	34
4.1.	緒言	34
4.2.	実験方法	35
4.2.1.	材料	35
4.2.2.	方法	38
4.3.	結果	39
4.4.	考察	47
4.5.	結言	48
	参考文献	49
第5章	本研究成果の実用化——歯科用陶材の製品化	52
5.1.	緒言	52
5.2.	実験方法	53
5.3.	結果および考察	55
5.4.	結言	59

参考文献	60
第6章 歯科切削加工用ジルコニアセラミックスの光学的特性	61
6.1. 緒言	61
6.2. 実験方法	62
6.3. 結果	64
6.4. 考察	70
6.5. 結言	71
参考文献	72
第7章 本研究成果の実用化——切削加工用ジルコニアセラミックス材料の製品化	74
7.1. 緒言	74
7.2. 実験方法	75
7.3. 結果および考察	76
7.4. 結言	80
参考文献	81
第8章 総括	83
研究業績	87
謝辞	92

## 第1章 序論

### 1.1. セラミックス歯科材料の概要

図1は、1985年から2014年の薬事工業生産動態統計から見た歯科技工用CAD/CAM (computer-aided design and manufacturing) 装置と歯科用セラミックス材料の生産・輸入総額の推移である<sup>1-3)</sup>。図中白丸(○)印の陶歯は歯科用セラミックス材料としての歴史が古く<sup>4)</sup>、1985年以降緩やかではあるが減少し続けており2014年の生産・輸入総額は約0.3億円である。黒三角(▲)印の歯科金属焼付用陶材は、徐々に上昇傾向にあったが2005年以降は減少傾向にあり2014年は同約12.6億円である。白三角(▽)印のその他歯科用セラミックスは、2005年に歯科技工用CAD/CAM装置に使用される切削加工用ジルコニアが薬事認証されたことにより、2014年は歯科金属焼付用陶材を超える同約16.4億円である。これは黒丸(●)印の歯科技工用CAD/CAM装置の普及にともなって急増していることが図から読み取れる。

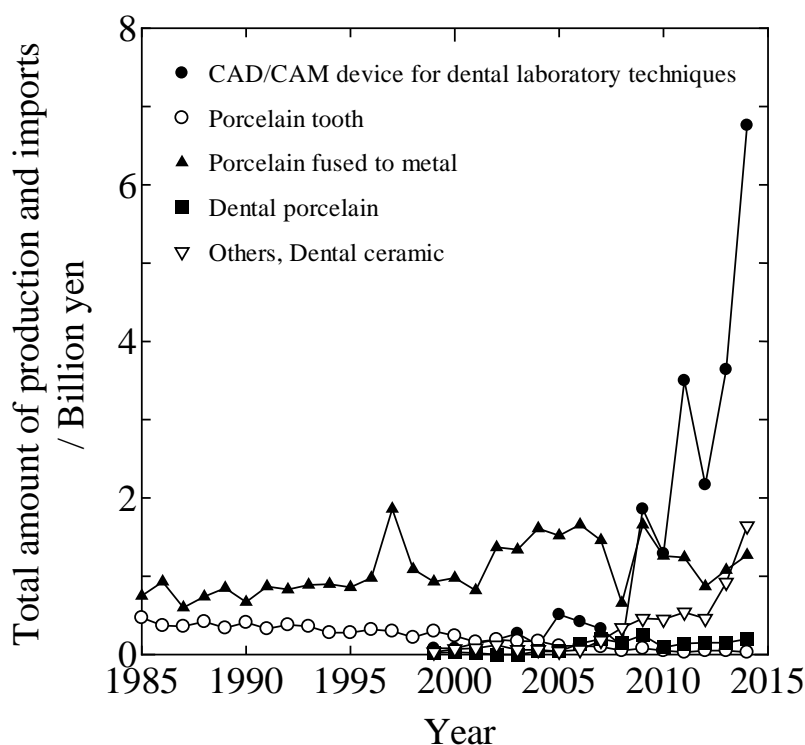


Fig. 1 Changes in the total amount of the production, import of CAD/CAM device for dental laboratory techniques and dental ceramics materials.

現在、主要な歯科補綴用のセラミックス材料は、陶歯用陶材、金属焼付用陶材、加圧成形用陶材および切削加工用セラミックスに大別される。以下に各セラミックス歯科材料の特徴を述べる。

陶歯用陶材は、成型品として製造業者から供給される既製品の義歯用として用いられる。陶歯用陶材で製作された義歯の色調は単調なものが多い。そのため、総義歯のようにすべて陶歯で製作する修復物はよいが、単独歯として使用する場合、臨在歯との色調の不一致により審美性が問題となる。

陶歯用陶材は、ケイ酸塩やアルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物を主体とした混合物から構成されている<sup>5-7)</sup>。その組成は図2のように位置づけられ、陶磁器などの延長線上にある。主要な成分はカリ長石（正長石、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ）で、これにケイ砂（ $SiO_2$ ）、粘土（カオリン、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ）および融剤（フラックス、陶材の熔融温度を低くし焼成を容易にするもので $Na_2CO_3$ 、 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 、 $CaCO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Li_2CO_3$ などを用いる）などが含まれる。そしてこれらを混合したものを熔融してフリットにし、これを粉砕した素地に着色剤（主に金属酸化物）と結合剤を加えて作られる。これらの陶歯用陶材を焼成すると多くの場合ガラスになる。骨格を構成する $SiO_2$ が結晶として残留し強度を与えるが、これが透明性を悪くする要因となる。

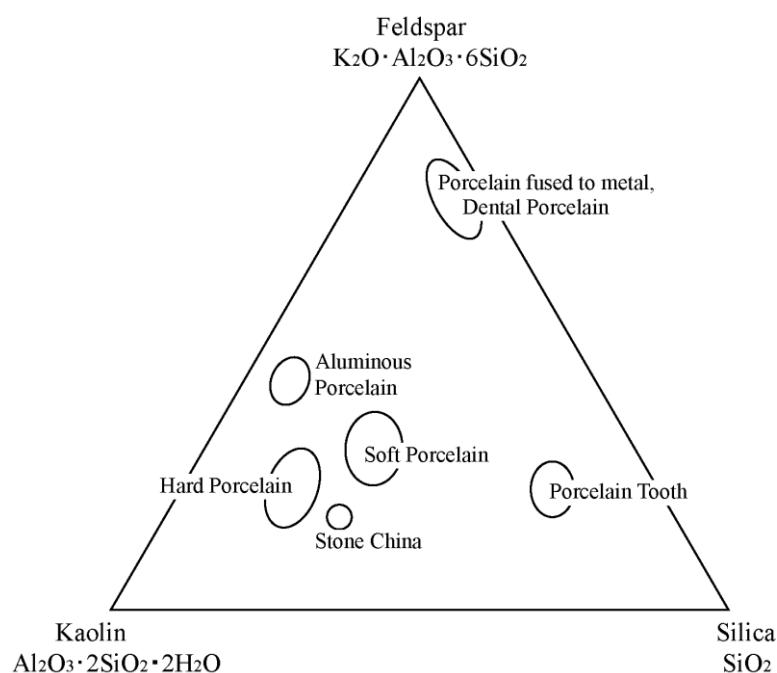


Fig. 2 Positioning of porcelain tooth in the composition scope of the porcelain based material.

次に、金属焼付用陶材は粉末として製品化されたものである。歯科技工士によって合金製の支台歯フレーム上に各種陶材粉末を歯冠形態に築盛、焼成して補綴物が製作される。金属焼付用陶材は、ガラス質磁器の一種で天然歯と外観がよく似ており審美性に優れている。また、耐磨耗性や化学的耐久性も高く、長期にわたっても変色しない。このように多くの優れた点を有するが、陶材粉末を歯冠形態に築盛するといった技工操作が難しいことや圧縮応力には強いが、せん断応力および衝撃力に弱いなどの欠点がある。

その組成は粘土が全く含まれず、長石を主原料とし、少量の融剤と石英 ( $\text{SiO}_2$ ) の粉末配合物を軟化温度付近で長時間焼成ののち、粉砕して製造される。最近では、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$  の主要な 4 成分を基本とするガラスを造り、それを再加熱処理することによりガラス内部にリューサイト結晶を析出させたリューサイト質ガラスセラミックスを粉砕して製造される<sup>8,9)</sup>。

このリューサイト結晶は極めて大きな熱膨張を有することから、ガラス中の析出量が少量でも全体の熱膨張を飛躍的に増大することができる<sup>10-13)</sup>。析出する結晶量が小さいことは、加熱による陶材の軟化流動性を保つ。さらに、この結晶の屈折率は  $n_{D_{23.7\text{ }^\circ\text{C}}} = 1.507$  (文献値<sup>14)</sup> では  $n_o = 1.508$ ,  $n_e = 1.509$ ) であり、陶材のマトリックスガラスの値  $n_{D_{23.5\text{ }^\circ\text{C}}} = 1.514$  に近く透過率が大きいため、各種顔料による着色性に優れている。

次に、加圧成形用陶材は、陶材のインゴットを電気炉内で加熱軟化させ、歯冠形態を模った鋳型にプレス圧入して製作される補綴物に用いられる<sup>15,16)</sup>。加圧成形用陶材は、陶材粉末を築盛するといった技工操作が不要であるため、より簡便に補綴物を製作することができる。また、鋳型への圧入によって製作されるため、金属焼付用陶材では困難であったラミネートベニアやインレーなどの合金フレームを必要としない薄片形態の補綴物も容易に製作することができる。

その組成は、2 ケイ酸リチウムを主成分とする結晶化ガラスで金属焼付用陶材のリューサイト質ガラスセラミックスとは異なる<sup>17-19)</sup>。

次に、切削加工用セラミックスは、近年最も進歩したデジタル技工技術によって CAD/CAM による補綴物の製作に用いられるジルコニアセラミックス材料である<sup>20,21)</sup>。ジルコニア切削加工用セラミックスは、ミリング装置で加工し易いように約 1000 °C で半焼結したブロック状態で供給さ

れ、歯冠形態に切削加工後に約 1450 °Cで本焼結して補綴物が製作される。ジルコニアは破壊靱性値が高く、高強度であるため、総義歯のようなロングスパンの歯冠フレームにも使用できる。また、ジルコニアは歯科用合金や陶材と比べて極めて溶解量が少ないため、金属アレルギー患者にも安心して使用することができる<sup>22,23)</sup>。

## 1.2. 金属焼付用陶材

天然歯の機械的性質を表 1 に示す。陶材修復物は天然歯と比較しても高い強度を有することが知られているが、臨床あるいは技工操作中における陶材の破折や金属からの剥離、ひび割れなどのトラブルを生じることがしばしばある。

Table 1 Mechanical property of the natural tooth and porcelain<sup>24-27)</sup>.

	Tooth enamel	Tooth dentin	Porcelain
Compressive strength [MPa]	200 - 442	232 - 311	149
Tensile strength [MPa]	10.3 - 21.9	105.5	24.8
Bending strength [MPa]	80 - 90	138 - 270	110
Elastic coefficient [GPa]	47 - 84	12 - 19	60 - 107
Vickers hardness [HV]	270 - 366	57 - 76	400 - 450
Density [g/cm <sup>3</sup> ]	2.2 - 2.97	1.9 - 2.14	2.4
Specific heat [J/kgK]	7.54 × 10 <sup>3</sup>	11.7 × 10 <sup>3</sup>	10.9 × 10 <sup>3</sup>
Thermal conductivity [W/m · K]	0.88 - 0.92	0.59 - 0.63	1.05
Coefficient of thermal expansion [10 <sup>-6</sup> /°C]	11.4	8.3	13 - 14

金属焼付用陶材は、主にガラスで構成されている。そのため、焼成した陶材表面にはマイクロクラックが常に存在しており、また築盛・焼成時の微小気泡の介在、合金製フレーム表面とのぬれ不足の状況で形成されている。そして口腔内において咬合圧や引っ張り応力が加わった場合は、

陶材表面に存在するマイクロクラックに応力が集中し、度重なる負荷によってクラックが拡大、伝播され、比較的小さな応力によっても破折を起こすことになる。また、濡れたガラスや水蒸気にさらしたガラスは、乾燥状態のガラスよりも低い強度を示すことがよく知られており<sup>28,29)</sup>、これはマイクロクラックに吸収された水がクラックを拡大するためである。陶材修復物が口腔内という環境に常にさらされていることも、強度低下の原因の1つとして考えられる。

以上のことからわかるように、ガラスの機械的強度を上げ、理論強度に近づけるためには、応力が加えられマイクロクラックやその他の表面欠陥部に応力が集中したとしても、そのマイクロクラックがガラス内部へ拡大・伝播させないような処置を講じることが重要であると考えられる。

陶材修復物の構造は、前述したとおり合金製フレーム上に陶材粉末を築盛・焼成して製作される。金属と陶材の熱膨張率は、一般に陶材よりも金属の方が熱膨張率は大きい。熔着、冷却された複合体の界面に於いて、金属側には引っ張り応力が、陶材側には圧縮応力が生じる。そのため外力によって界面の陶材部分に生ずべき引っ張り応力が金属から受ける圧縮応力によって打ち消され、また、それがマイクロクラックを拡大・伝播させない力として働いている。しかしながら、この熱膨張率の差も大きすぎると破折の原因となるため、最適な設計が必要である。

すなわち、陶材修復物の強度に関しては熔着強度、合金製フレームの強度、熱膨張率の適度な差が重要な要素となる。

### 1.3. 切削加工用セラミックス

近年、コンピュータを用いたデジタル歯科技工の急速な進歩により、CAD/CAMによる補綴物の製作が可能となってきた。このCAD/CAMシステムは、1985年にチューリッヒ工科大学のMörmannらが長石系ブロックからインレーを削り出すプロトタイプのCAD/CAM装置を開発し、その後1991年にSiemens社より実用化されるに至った。当時は、アルミナ半焼結体ブロックから削り出した補綴物を焼結して製作していた。アルミナは臼歯や多数歯ブリッジなどの高負荷のかかる使用には強度不足であり、アルミナより高強度のセラミックスが所望されていた。そして1998年にDentsply社よりジルコニアCAD/CAMシステムが実用化された。



ジルコニアは、熱に強く、熔融した金属にも侵されないという性質から、古くから耐火物として利用されてきた。1975年にオーストラリアのGarvieによって「強いジルコニア」が発見され、*Nature* 誌に「Ceramic steel」<sup>30)</sup> というタイトルで発表し、一躍脚光を浴びるようになった。

一般にジルコニアは、曲げ強さ、破壊靱性、化学的安定性、生体適合性に優れた特性が知られており、色も白いことから歯科材料に最適の素材として考えられ、2000年ごろ（国内では2005年に薬事認証された）から歯科材料としての普及が進んでいる。

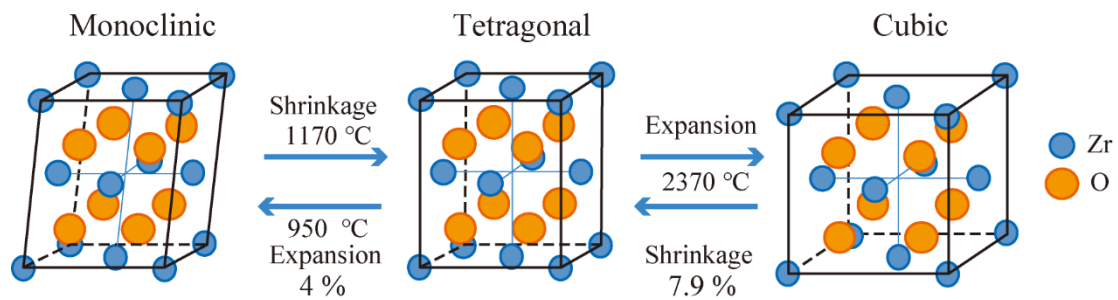


Fig. 3 Phase-transformation mechanism in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal.

純粋なジルコニアは、温度によって単斜晶、正方晶、立方晶へと結晶相が順次変態し、体積の変動を伴う（図3）。立方晶から正方晶への相転移では約7.9%の体積収縮を、正方晶から単斜晶への相転移では約4%の体積膨張をそれぞれ伴う。そのため、相転移に伴うクラックの発生により、実用的な強度を有する焼結体を得ることは困難である。純粋なジルコニアは室温で単斜晶が最も安定である。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCaOなどの安定化剤と呼ばれる酸化物を添加することで、本来は高温相である立方晶や正方晶を室温で安定させることが可能となる。この安定化によりジルコニアは高強度、高靱性を発現することが可能となる。室温において安定化されたジルコニアを安定化ジルコニアという。これはキュービックジルコニア（CZ, Cubic Zirconia）と呼ばれ、高い屈折率で見た目にダイヤモンドに近いことから模造ダイヤとして用いられる。安定化剤の添加量を小さくすると、すべて立方晶にならずに単斜晶あるいは正方晶が分散した共晶状態となる。この状態のものを部分安定化ジルコニアという。特にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を約3 mol%添加したものは室温で正方晶が100%

近くなり、Y-TZP (Yttria-Tetragonal Zirconia Polycrystal) と呼ばれ、歯科材料として多用されている。この部分安定化ジルコニアは、マイクロクラックの発生によりクラック周りの結晶相に応力が加わると正方晶から単斜晶への相転移を生じ体積膨張が起こるため、亀裂周りからのクラックの伝播を抑制する力が発生する。これを応力誘起相変態機構と呼ぶ。この原理により部分安定化ジルコニアは高強度、高靱性を示す。相転移による強靱化を達成しているのはジルコニアだけである。図4に応力誘起相変態強化機構の模式図を示す。

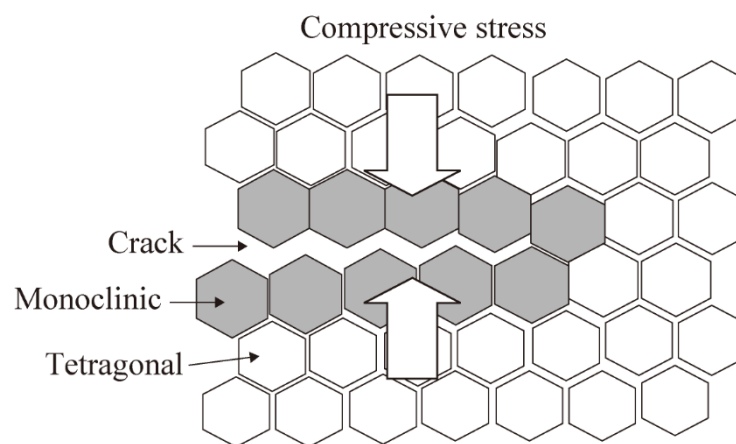


Fig. 4 Stress-induced phase transformation of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase.

歯科用の CAD/CAM システムに用いるジルコニアは、切削加工性を考慮し、約 1000 °C で半焼結されたブロック状で提供される。そのため、完全焼結した際の収縮率 (約 20 %) を加味した寸法となるように CAD 設計した補綴物を切削した後、約 1450 °C で本焼結して製作される。

#### 1. 4. 研究の目的と本論文の構成

歯科修復材料として実用化されているセラミックスには、リューサイト質ガラスセラミックスの粉末からなる金属焼付用陶材とジルコニアを主成分とする切削加工用セラミックスがある。

金属焼付用陶材は、合金製の支台歯フレーム上に歯冠形態に築盛されたのち、電気炉内で焼付

けられ製作される修復用材料である。陶材は合金と比べ熱膨張率が小さいため、熱膨張率の不一致によるクラックの発生を抑制することが要件である。陶材の高熱膨張化にはリユースイト結晶の析出が有効である。また、陶材は構成するガラスマトリックスとリユースイトの屈折率が近いため透明性に優れており、顔料や乳濁材による着色の自由度が高い。これらの陶材の熱的、機械的、光学的特徴について第2章から第4章で詳細に述べ、その研究成果により実用化された製品について第5章にまとめた。

切削加工用セラミックスは、CAD/CAMなどのデジタル技工技術によって修復物を製作する方法に対応した新しい歯科材料である。一般にジルコニアは曲げ強さ、破壊靱性、化学的安定性、生体適合性に優れた特性が知られているが、白色で透光性に乏しいなど補綴物としては審美性の面でまだ課題が残る。そのため従来の3Y-TZP型の歯科用ジルコニアは、モノリシックの補綴物として使用されることは少なく、クラウンやブリッジの支台歯フレームとして成形し、その上に前装用陶材が築盛・焼成されて仕上げられた。この前装用陶材の強度は曲げ強さ100 MPa程度である。そのため、強靱なジルコニア製フレームと組み合わせたとしても、適切な咬合調整がおこなわれなければ、過度な咀嚼やブラキシズムによって口腔内で陶材部が破折するトラブルを生じる可能性がある。そのため、特に審美的要求の高い前歯部に適用可能な高い透光性を有し、かつ高強度な製品が待ち望まれている。Tosoh社より新たに発売されたジルコニア原料粉末を用いて開発した切削加工用ジルコニアと既製陶材の諸物性の比較を第6章で述べ、その研究成果により実用化された製品について第7章にまとめた。

## 参考文献

- 1) 伴清 治, “歯科用ジルコニアの材料科学入門: 第 12 回 ジルコニアはこの 2 年で何が変わったのか?”, *補綴臨床*, **48**(3), 316-333 (2015).
- 2) 平成 20～25 年薬事工業生産動態統計年報 統計表データベース (<http://www.e-stat.go.jp/SG1/toukeidb/GH07010101Forward.do>).
- 3) 平成 26 年薬事工業生産動態統計年報 統計表 ([http://www.mhlw.go.jp/topics/yakuji/2014/nenpo/dl/h26\\_yakuzi\\_toukei.pdf](http://www.mhlw.go.jp/topics/yakuji/2014/nenpo/dl/h26_yakuzi_toukei.pdf)).
- 4) 吉本龍一, “セラミックス製人工歯 (陶歯, 陶材) ”, *セラミックス*, **44**(7), 547-549 (2009).
- 5) 末野悌六, 加藤一男, 秦 孝明, “人工歯に関する研究 (第 1 報): 特殊低熔人工陶歯の製造について”, *口腔病學會雑誌*, **20**(1), 1-11 (1953).
- 6) 加藤一男, “人工歯に関する研究(2): 長石-石英-カオリン系陶歯について”, *口腔病學會雑誌*, **23**(2), 150-157 (1956).
- 7) 加藤一男, “人工歯に関する研究(3): 市販陶歯について”, *口腔病學會雑誌*, **23**(2), 158-163 (1956).
- 8) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 山本裕久, 安楽照男, 大田陸夫, “新しい陶材ゼオセライトの開発と臨床 貴金属メーカーの挑戦 Part 1 メタルの現状, 陶材の製法, 粉体物性および熱膨張特性”, *Quintessence Dent. Technol.*, **25**, 42-48 (2000).
- 9) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 山本裕久, 安楽照男, 大田陸夫, “新しい陶材ゼオセライトの開発と臨床 貴金属メーカーの挑戦 Part 2 光学的特性, 機械的および接着強さ, 溶解性”, *Quintessence Dent. Technol.*, **25**, 934-946 (2000).
- 10) D. B. Binns, “The chemical and physical properties of dental porcelain”, *Dental ceramics, Proceedings of the First International Symposium*, Quintessence Publishing Co., Inc., 41-82 (1983).
- 11) D. W. Jones, “Low-fusing porcelains”, *Dental Ceramics, Proceedings of the forth International Symposium*, Quintessence Publishing Co., Inc., 29-46 (1988).
- 12) 星川 武, 赤木三郎, “SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O 系ガラスにおける白榴石の生成と熱膨張”, *窯業協會誌*, **80**, 36-42 (1972).

- 13) 赤木三郎, 星川 武, 和田弘毅, “熱膨張係数の大なるガラス釉薬の製造法”, (1974); 日本特許第 748463 号.
- 14) Mindat. Org.: Leucite (<https://www.mindat.org/min-2465.html>).
- 15) J. K. Dong, H. Luthy, A. Wohlwend, P. Schärer, “Heat-pressed ceramics, Technology and strength”, *Int. J. Prothodont.*, **5**(1), 9-16 (1992).
- 16) 六人部慶彦, 日野年澄, 中村隆志, “新しいポーセレンシステム IPS Empress を用いた審美補綴の臨床”, *ザ・クインテッセンス*, **11**(8), 1568-1574 (1992).
- 17) M. K. Brun, A. S. Bhalla, K. E. Spear, L. E. Cross, R. S. Berger, “Crystal growth and characterization of lithium metasilicate”, *J. Cryst. Growth*, **47**(3), 335-340 (1979).
- 18) A. Alemi, S. Khademinia, S. W. Joo, M. Dolatyari, A. Bakhtiari, “Lithium metasilicate and lithium disilicate nanomaterials, optical properties and density functional theory calculations”, *Int. Nano. Lett.*, **3**, 14 (2013).
- 19) Ivoclar/Vivadent, “IPS e.max CAD Scientific documentation”, (2005).
- 20) J. R. Kelly, I. Denry, “Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview”, *Dent. Mater.*, **24**(3), 289-298 (2008).
- 21) I. Denry, J. R. Kelly, “State of the art of zirconia for dental applications”, *Dent. Mater.*, **24**(3), 299-307 (2008).
- 22) 松村光明, 岡本寛之, “歯科金属アレルギーと生体材料としてのジルコニアの臨床応用”, *バイオマテリアル*, **30**(2), 100-106 (2012).
- 23) 三橋 裕, “金属アレルギー患者に対してジルコニアクラウンで補綴治療を行った一症例”, *Ann. Jpn. Prosthodont. Soc.*, **8**, 62-65 (2016).
- 24) 高橋重雄, 平澤 忠, 中村正明, “歯科修復物に望まれる物理的・機械的性質の適性値について”, *歯科材器*, **16**, 555-562 (1997).
- 25) 新谷明喜, 西山典宏, 西村好美 編, “月間歯科技工別冊オールセラミックスレストレーション, 基礎からわかる材料・技工・臨床”, *歯科技工*, 医歯薬出版, (2005).

- 26) 山崎長郎 監修, “歯科臨床のエキスパートを目指してⅡ ボンデッドレストレーション 10 オールセラミックスクラウン・ブリッジレストレーション”, 医歯薬出版, (2006).
- 27) 星川 武, “歯科用セラミックスの現状と最近の発展”, ファインセラミックス, **6**, 163-169 (1985).
- 28) S. M. Wiederhorn, “Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 407-414 (1967).
- 29) C. Gurney, “Delayed Fracture in Glass”, *Proc. Phys. Soc.*, **59**, London, 169-185 (1947).
- 30) R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe, “Ceramic steel”, *Nature*, **258**(12), 703-704 (1975).

## 第2章 歯科用陶材の熱安定性におよぼす乳濁材の効果

### 2.1. 緒言

金属焼付用陶材は、カリ長石 ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) に曹長石 ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) が加わった組成であり<sup>1)</sup>、含有されるリューサイト ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) 結晶によって高熱膨張性と半透明性が付与される。一般に、陶材の焼成は減圧下、 $900\text{ }^\circ\text{C}\sim 970\text{ }^\circ\text{C}$ で行われるが、この温度領域はサニディン [ $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ] が安定相である<sup>2)</sup>。したがって、陶材の焼成中にリューサイトからサニディンへの転移が起こり<sup>3)</sup>、熱膨張係数と透明度の変動の原因となる。この転移は、陶材修復物に発生する白濁やクラックの原因となるため<sup>4)</sup>、転移によるサニディンの発生を最小限にすることが課題となっている。我々は、これまでに陶材中のリューサイト結晶の生成にともなう熱膨張係数と透明度を測定し、熱安定化について種々検討を行ってきた。その結果、リューサイト粉末を種結晶とするガラスの結晶化法を開発し、サニディンの生成の起こらない低温焼成で安定性に優れた陶材が得られることを報告した<sup>5)</sup>。一方、実用陶材では天然歯のエナメル部のオパール効果や象牙質部の不透明感などの審美性の再現を目的に、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ あるいは $\text{TiO}_2$ などの乳濁材の添加混合が行われている。

本研究では、乳濁材の混合がガラス粉末の結晶化熱処理によってリューサイト結晶の生成をともなう陶材化におよぼす影響を調べるため、リューサイト結晶の生成とサニディンへの転移、ならびに陶材の熱膨張係数と透明度について検討した。その結果、 $\text{ZrO}_2$ 粉末の混合がリューサイトのサニディンへの転移を抑制し、熱膨張係数と透明度について広い温度範囲で熱的に優れた安定性を示す実用陶材を作製できることを見出したので報告する。

### 2.2. 実験方法

本実験に使用するガラスは、表1に示すガラス組成となるように工業試薬（純度 99 wt%以上）を用いて合成した。すなわち、無水ケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ )、水酸化アルミニウム [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ )、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、ホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) および酸化テルビウム ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) を用いて原料配合物を調製し、電気炉中で  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ に予熱した Pt-Rh 製のつぼに入れ、熔融ガラスが清澄したのち、水中に流し出

し急冷した。熔融したガラスは 150 °C で 12 時間以上乾燥したのち、アルミナ製ロールミル (MRCA-1; Makino, Aichi, Japan) で 2 mm 以下に粗粉碎した。粗粉碎ガラスを気流式粉碎分級機 (KJ-200; Kurimoto, Osaka, Japan) で粉碎し、振動ふるい機 (401C; Dalton, Tokyo, Japan) で 75  $\mu\text{m}$  以下に整粒した。

Table 1 Composition of porcelain as G-0, and Leucite. [wt%]

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
G-0	63.5	14.6	10.4	8.4	0.3	1.2	0.6	0.6	0.4
Leucite	55.1	23.3	21.6	-	-	-	-	-	-

ここで、結晶化熱処理時に添加するリューサイト結晶の作製は、工業試薬を用いて原料配合物を調製し (表 1), 電気炉内で 1750 °C に予熱したアルミナ質るつぼ (CP; Nikkato, Osaka, Japan) に入れ 4 時間熔融したのち、電気炉内で 1500 °C まで冷却して 2 時間保持後、電気炉内で放冷して結晶化した。合成結晶は、粉末 X 線回折 (CuK $\alpha$ , 40 kV, 20 mA, XRD, Ultima IV; Rigaku, Tokyo, Japan) によりリューサイト結晶含有率が 99 wt%以上と評価できた。合成結晶は、アルミナ製ロールミルで粗粉碎後、アルミナ製ポットミル (HD; Nikkato, Osaka, Japan) で微粉碎し、振動ふるい機で 75  $\mu\text{m}$  以下に整粒した。

作製したガラス粉末に、リューサイト結晶粉末を 1 wt%と乳濁材として ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>および TiO<sub>2</sub>のいずれか 1 種類を 1 wt% ~ 5 wt%混合し、セラミックファイバーシートを敷いたセラミックス製匣鉢に入れて、850 °C に予熱した電気炉内で 1 時間~168 時間の結晶化熱処理をおこない陶材化した。結晶化した陶材は、炉外に取り出し水中急冷した。冷却後、150 °C で 12 時間以上乾燥したのち、アルミナ製ロールミルで粗粉碎し、アルミナ製ポットミルで微粉碎し、振動ふるい機で 75  $\mu\text{m}$  以下に分級した。さらにその後、水簸分級により約 1  $\mu\text{m}$  以下の微粒子の除去と陶材粉末の洗浄をおこなった。粉末は 70 °C で 12 時間以上送風乾燥し、振動ふるい機で解砕したのち、密閉容器で保管した。

作製した陶材粉末は、蛍光 X 線分析 (XRF, RIX2000; Rigaku, Tokyo, Japan) により組成分析



した結果、ガラス熔融時の揮発成分も無く、表 1 に示すガラスの原料配合から算出された組成と一致した。なお、この試料を G-0 とした。リューサイト結晶粉末 1 wt% と  $ZrO_2$ 、 $SnO_2$  および  $TiO_2$  の乳濁材粉末をそれぞれ混合した試料 Zr-1、Zr-3、Zr-5、Sn-1 および Ti-1（数字は乳濁材の wt% を表す）も同様に作製した。

熱処理時間を変化させ作製した各陶材粉末試料の析出結晶とその含有量は、XRD により調べた。リューサイト結晶では  $2\theta = 16.5^\circ$  のピーク (2, 1, 1) を使用し、サニディン結晶では同  $23.5^\circ$  のピーク (1, 3, 0) を用いて、強度比から結晶化度を見積もった。

陶材焼成体の目視観察および各種測定を行うため、陶材粉末を金型でプレス成型（直径 = 11.5 mm、厚さ = 2.3 mm、プレス圧 = 3.9 MPa）し、電気炉（KDF MASTER ACCEL-21; Denken-Highdental, Kyoto, Japan）で減圧焼成した。陶材粉末成型体の焼成条件は、乳濁材の添加によって異なるため、入炉温度 600 °C、昇温速度 60 °C/分で、目視により焼成体内部に未焼成部分がない温度を適正な焼成温度とし、1 分間の係留をおこなった。焼成体は、直径 = 10 mm、厚さ = 1.0 mm の寸法となるように両面を鏡面研磨した。

焼成体の透過率は、積分球ユニットを取り付けた分光光度計（V-550; Jasco, Tokyo, Japan）により、波長 300 nm ~ 800 nm の分光透過率曲線を測定し、可視光域（380 nm ~ 780 nm）の平均透過率を求めた。

陶材焼成体の熱膨張係数は、試料寸法が 5 mm × 5 mm × 20 mm となるよう調整した焼成体を作製し、熱分析装置（TMA8310; Rigaku, Tokyo, Japan）を用いて 50 °C から 500 °C まで 5 °C/分で昇温した試料の熱膨張曲線から算出した。

## 2.3. 結果および考察

### 2.3.1. 生成結晶の種類と量的関係

850 °C の結晶化熱処理温度で処理時間を変えて得た陶材 G-0 の XRD の結果を図 1 に示した。熱処理時間が 12 時間まではリューサイトの生成に限られるが、36 時間後にはリューサイトのピークばかりでなくサニディンのピークも現れ両者が共析していることがわかる。加熱をさらに続け

ると、サニディンが増加し逆にリユーサイトは減少し 48 時間後にはほとんど消滅する。

乳濁材を添加したガラス試料についても同様な実験をおこなった。図 2 は G-0 と  $ZrO_2$  を 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 添加した Zr-1, Zr-3 および Zr-5 についての結果を示した。上図は XRD で求めたリユーサイト含有量を, 下図はサニディン含有量を示す。G-0 のリユーサイト結晶の含有量は加熱と共に急激に増加し, 12 時間で最大の 25 wt% を示した後, 徐々に減少して 48 時間ではほとんど消滅する。上下図の対比から, 12 時間以降のリユーサイト含有量の減少とサニディン含有量の増加はよく対応しており, 種結晶から生成したリユーサイトにより (リユーサイト + 非晶質) から (サニディン + 非晶質) への転移<sup>5)</sup> が起こっていることがわかる。

次に, G-0 と比較して Zr-1 では, リユーサイトの生成は遅く 16 時間で最大生成量の 25 wt% を示すが, その量は 36 時間後まで変化しない。しかも, G-0 との比較から 36 時間以降の加熱によるサニディンへの転移も抑制されていることがわかる。つまり, Zr-1 では 850 °C での析出飽和状態のリユーサイトの熱的安定時間として約 20 時間を見出すことができる。これは市販陶材組成の G-0 の熱的安定時間が 2 時間以内である<sup>4)</sup> ことと比較して実に約 10 倍以上に改善されていることが明らかとなった。図 2 中で,  $ZrO_2$  量を増加させた Zr-3 および Zr-5 の場合には, さらに熱的安定時間が長くなるが, これらは陶材の乳濁度が大きく不透明なため実用性に乏しい。図 3 は, 乳濁材が  $SnO_2$  および  $TiO_2$  についての結果を示す。 $SnO_2$  はリユーサイトの熱的安定化効果が認められるが, Zr-1 に比べて効果は小さかった。 $Ti-1$  ではほとんど効果が認められなかった。

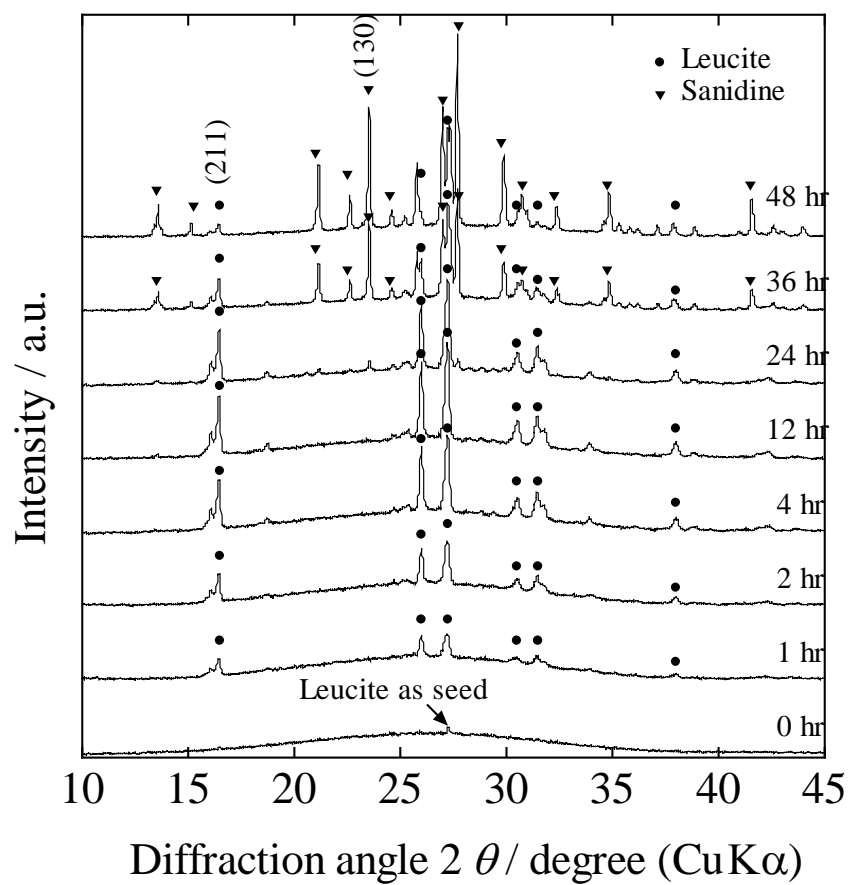


Fig. 1 XRD patterns of G-0 heat-treated for different times at 850 °C consisting of peaks due to Leucite (●) and Sanidine (▼).

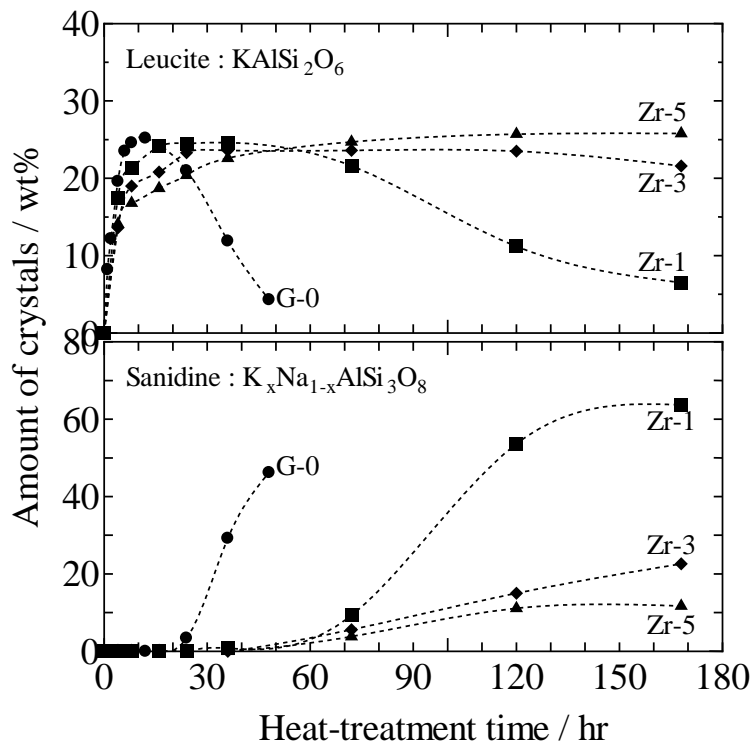


Fig. 2 Amounts of Leucite and Sanidine crystals formed in G-0 (●), Zr-1 (■), Zr-3 (◆), and Zr-5 (▲) by heat-treatment at 850 °C.

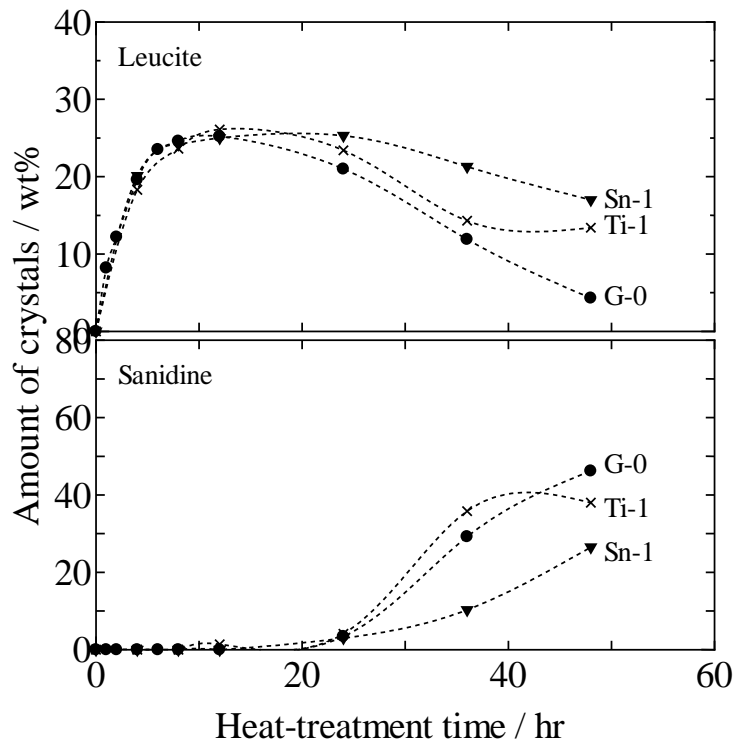


Fig. 3 Amount of Sanidine crystals formed in G-0 (●), Sn-1 (▼) and Ti-1 (×) by heat-treatment at 850 °C.

### 2.3.2. 熱膨張係数の安定性

本実験で調製した陶材について、通常の技工操作と同様に 900 °C の減圧焼成により試料を作製し、熱膨張係数を測定した結果を図 4 に示した。Zr-1 は、850 °C の結晶化熱処理において、12 時間で最大の  $14.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  を示す。この値は G-0 および Sn-1 と同程度であるが、Zr-1 では他の試料より焼成時間が長くてもほとんど影響はなく、48 時間まで熱膨張係数が変化しない安定な陶材が得られていることがわかる。Ti-1 は、最大の熱膨張係数が 12 時間のときの  $13.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  と G-0 と比べて、熱膨張係数が低下する望ましくない影響が現れた。

### 2.3.3. 陶材の透明性

厚さ 1 mm に調整した陶材焼成体の可視光域 (380 nm ~ 780 nm) における平均透過率を測定した。その結果を図 5 に示した。G-0 の結晶化熱処理前のガラスの透過率は 84 % と非常に高く、減圧焼成により気泡の少ない試料が作製されることを示している。結晶化熱処理により、透過率は 12 時間後には約 60 % まで急激に低下し、24 時間後までの間には変化を示さない。12 時間~24 時間の陶材中には約 25 wt% のリユーサイト結晶粒子が含有されているにもかかわらず約 60 % という高い透明性を示ことが注目される。これは、リユーサイト結晶の屈折率 ( $n_o = 1.508$ ,  $n_e = 1.509$ )<sup>6)</sup> がマトリックス非晶相の屈折率  $n_{D_{23.5}^{\circ}\text{C}} = 1.514$  (実測値) に近似することによるものと考えられる。24 時間以上の加熱により急激に透明度が低下するが、これは屈折率の大きなサニディン ( $n_a = 1.518 - 1.525$ ,  $n_b = 1.523 - 1.530$  と  $n_r = 1.525 - 1.531$ )<sup>7)</sup> の生成の影響と見られる。

他方、Zr-1 では 4 時間から 72 時間の間で透過率は約 21 % でほぼ一定している。実用陶材の透過率は 20 % ~ 30 % であるため、Zr-1 が透過率の観点からも十分対応できることを示している。Sn-1 は、Zr-1 と同程度の約 21 % の透過率を示した。Ti-1 は、G-0 と Zr-1 の中間程度の値を示した。

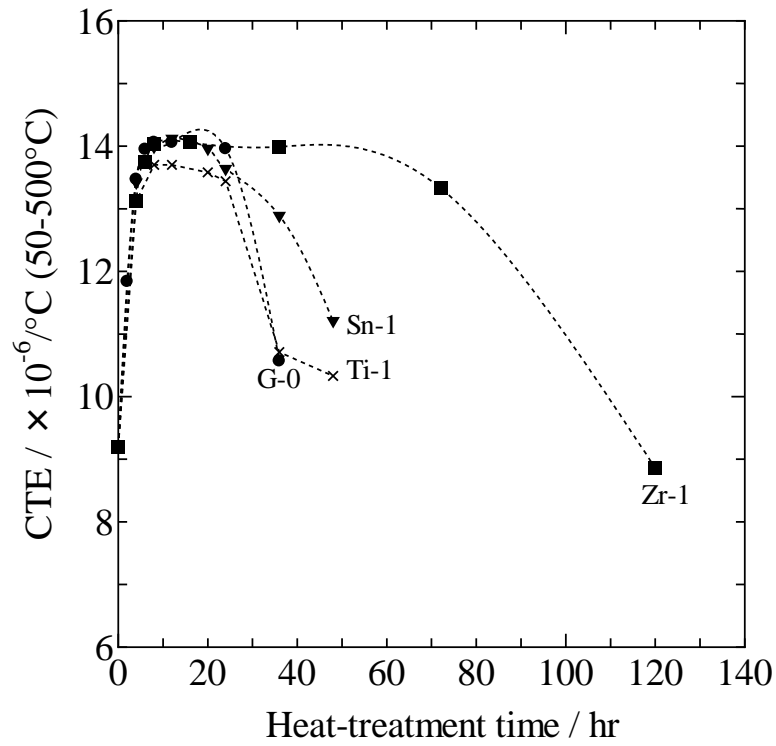


Fig. 4 Coefficient of thermal expansion (CTE) of G-0 (●), Zr-1 (■), Sn-1 (▼) and Ti-1 (×) after heat-treatment under vacuum at 900 °C for different times.

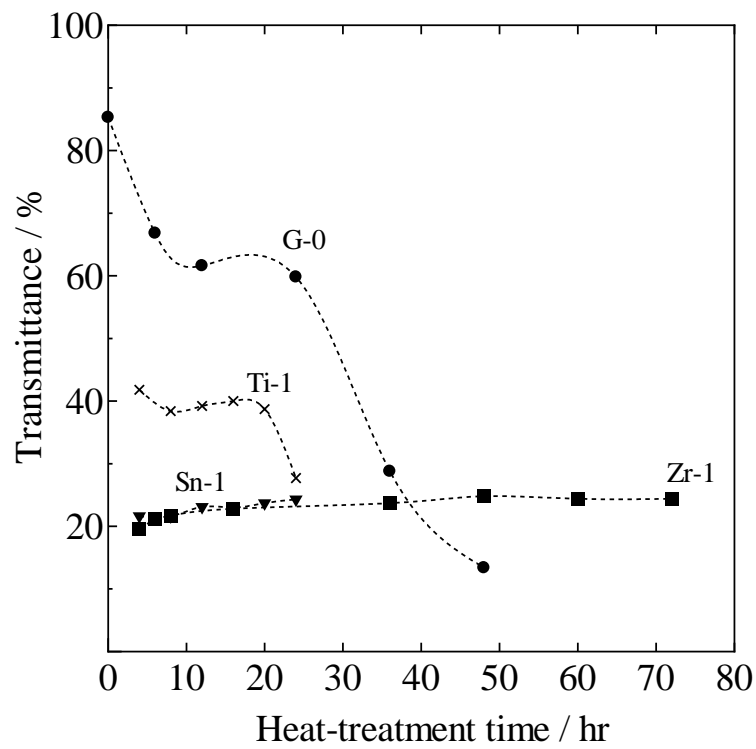


Fig. 5 Transparency of G-0, Zr1, Ti-1, and Sn-1 after heat-treatment under vacuum at 900 °C for different times.

#### 2.4. 結言

最近の金属焼付用陶材は、ガラス粉末を結晶化熱処理しリューサイト結晶を生成させて製造される。本研究では、ガラス粉末の結晶化熱処理における乳濁材の混合の効果を調べた結果、乳濁材としての  $ZrO_2$  粉末を 1 wt% 混合することにより、要件である高熱膨張性と半透明性が熱的に安定した陶材を作製できることを見出した。 $ZrO_2$  の効果は、陶材中の非晶質マトリックスに分散する  $ZrO_2$  微粒子が、(リューサイト + 非晶質)  $\rightarrow$  (サニディン + 非晶質) の転移反応を抑制したものと結論される。 $ZrO_2$  の添加量が多すぎると、同効果はさらに向上することが認められたが、乳濁度が大きすぎるため実用性には乏しい。

参考文献

- 1) M. Weinstein, A. B. Weinstein, “Porcelain covered metal-reinforced teeth”, U. S. Patent No. 3052983, (1962).
- 2) J. F. Schairer, “The Alkali-Feldspar Join in the System”, *J. Geology*, **58**(5), 512-517 (1950).
- 3) 三嶋尚史, 星川 武, 田中秀和, “陶材用リューサイト質ガラスセラミックスにおけるリューサイトとサニデインの生成機構”, *歯科材料・器械*, **26**(2), 201 (2007).
- 4) M. M. Barreiro, E. E. Vicente, “Kinetics of isothermal phase transformations in a dental porcelain”, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **4**(4), 431-436 (1993).
- 5) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 清水 悟, 山本裕久, 安楽照男, “低融性リューサイト質セラミックの開発”, *歯科材料・器械*, **25**(6), 479-487 (2006).
- 6) Mindat.org.: Leucite (<https://www.mindat.org/min-2465.html>).
- 7) Mindat.org.: Sanidine (<https://www.mindat.org/min-3521.html>).



### 第3章 歯科用陶材の焼成温度と焼成収縮に与える粒度分布の影響

#### 3.1. 緒言

従来の歯冠修復物は、歯肉縁辺部（マージン）まで金属フレームが裏打ちされているため、特に縁辺の肉薄部は陶材の厚みを確保することが困難である。そのため、金属フレームの影が歯肉部に反映されてブラックマージンと呼ばれる補綴物と歯茎の境目にできる黒いラインが見られ、審美性が損なわれていた。

近年、歯冠修復物の審美性に対する要望が高度化し、歯肉縁辺部の再現に最適化されたマージン陶材の使用が不可欠な状況にある。マージンは精密な形成、すなわち修復物が支台歯と適合することが要点である。したがって陶材粉末の焼成による収縮とそりが小さいこと<sup>1)</sup>、および練和性、築盛性、形成体強度、離型性などの技工操作性も陶材設計に求められる諸性能となる。

ここで焼成にともなう収縮やそりなどの変形は、陶材形成体の充填状態、すなわち陶材粉末の粒度分布とコンデンス操作に依存し<sup>2)</sup>、また、その焼成スケジュールにおいては昇温速度および焼成温度とその係留時間が主な要件であると考えられる。他方、陶材粉末の練和性、築盛性、形成体強度は左記の粒度分布も重要であるが、練和液の性能を調整することで解決されると考えられる。また陶材粉末築盛時の支台歯模型からの離型性は、粒度分布、練和液の性能も因子となるが、主として模型表面に塗布する離型剤の問題と考えられる。

以上のように、全体としてのマージン陶材の性能は、陶材の粒度分布、練和液、離型剤などの調整が重要であり、さらに築盛、コンデンス操作など術者の技法とも関連すると考えられるなど、複雑な問題を含んでいると思われる。

しかしながら、歯冠修復物の最も重要なことは支台歯との適合、すなわちマージン部の封止であり、陶材粉末成形体の焼成収縮率が支配因子となる。これは陶材を構成する粉体組成、結晶性、粉末の充填性（粒度分布）および焼成スケジュールなどが因子であり、これらは術者の技で解決できるものではないと考えられる。

そこで本研究は、ブラックマージンを抑制し、健康的な歯肉縁辺部の色調を再現する高性能マージン陶材の開発を目的に、粒度分布が異なる陶材粉末を数種類調製し、その粒度設計が焼成温

度、焼成収縮に与える影響を詳細に調べた。

### 3.2. 実験方法

本実験に使用する陶材粉末は、第2章と同様の方法で作製した。その組成は  $\text{SiO}_2$  62.8 wt%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15.9 wt%,  $\text{K}_2\text{O}$  11.3 wt%,  $\text{Na}_2\text{O}$  6.5 wt%,  $\text{MgO}$  0.36 wt%,  $\text{CaO}$  1.28 wt%,  $\text{CeO}_2$  0.62 wt% および  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  0.39 wt% を含んでいる。結晶化した陶材はリューサイト結晶を約 28 wt% 含み、その熱膨張係数は  $13.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  とした。

基本となる粒度分布の陶材粉末は、アルミナ製ポットミル (HD; Nikkato, Osaka, Japan) で4時間、8時間、12時間の3条件で粉砕したのち、200メッシュのふるいで  $75 \mu\text{m}$  以下に分級した。さらに、粉砕時のコンタミネーションの除去と陶材表面の余分なアルカリ成分の除去および微粒子凝集体による焼成時の発泡防止のため、水簸分級による処理をおこなった。すなわち、この粉末 1.5 kg を蒸留水 18 L を入れた深さ 330 mm のバケツに分散させ、 $25^\circ\text{C}$  の恒温室で48時間の静置後、上澄みの懸濁液 (浮遊微粉粒子径 = 約  $0.5 \mu\text{m}$  以下) を除去し、 $150^\circ\text{C}$  で2時間乾燥ののち解砕して3種類の陶材粉末 (L19, L16, L9) を調製した。他方、粒度分布調整用として、同陶材をカウンタージェットミル (100AFG/50ATP; Hosokawamicron, Osaka, Japan) により粉砕・分級後、上記と同様に水簸分級、乾燥、解砕して2種類の微粒子粉末陶材 (S3.3, S1.5) を調製した。各陶材粉末の粒度分布は、ヘキサメタリン酸ナトリウム 0.5 wt% を分散剤として用いた蒸留水 ( $25^\circ\text{C}$ ) 中に分散し、レーザー回折式粒度分布計 (SALD-2000A; Shimadzu, Kyoto, Japan) を用いて測定した。

粒度調製した各陶材粉末の最適な焼成温度は、以下のとおり決定した。すなわち、各陶材粉末を乾式加圧成型して円板試料 (直径 = 11.5 mm, 厚さ = 2.5 mm) を作製し、歯科用電気炉 (KDF MASTER ACCEL-21; Denken-Highdental, Kyoto, Japan) で焼成した。焼成スケジュールは試料の入炉温度を  $600^\circ\text{C}$  (減圧開始)、昇温速度を  $60^\circ\text{C}/\text{分}$ 、最高焼成温度で1分間の係留とした。成型直後の試料は目視にて白色であるが、焼成温度の上昇に伴って透明度が増加し (収縮を伴う)、さらに昇温すると表面に光沢を生じ、続いて縁辺部位が丸みを帯び、最後は試料が軟化流動して

の全体が球形化する。本研究では試料内部に未焼結部分<sup>1)</sup>，すなわち泡や空隙による光の乱反射による白濁が無く，透明性が良好な状態にあり，しかもその表面に光沢が現れない温度を最適な焼成温度とした。

陶材の焼成収縮率について，その評価試験方法を種々検討した。上記と同じ金型を用い，厚さが異なる円板試料を作製し焼成収縮を測定したが，それらの測定値は臨床的な歯冠形態で焼成した際の収縮率からかけ離れていた。実際のマージンはその辺縁に薄片部位を伴っており，したがって焼成収縮率の測定についても薄片部位を含んだものが望ましい。そこで，耐火物の耐火度試験（JIS R 2204）<sup>3)</sup>に用いられているゼーゲルコーンを参考に，図1に示した扁平な三角錐体試料（成形体寸法，側辺 = 8.3 mm，底辺 = 5.2 mm，高さ = 3.7 mm）を作製し，その焼成試験を行った結果，歯冠形態での焼成収縮率に近い値が得られ，かつ，調製した各陶材粉末における焼成収縮の差異を再現出来た。すなわち，陶材粉末を蒸留水で練和してシリコーン型に流し込み，型を軽く叩いて陶材粉末を沈殿させた後上澄みを吸水，型からはみ出した粉末を削り取り，ひび割れしないように注意深く離型して三角錐体試料を作製した。これを歯科用電気炉中のタングステン網上に並べて焼成した。焼成前後の寸法は実体顕微鏡（SL - 60；VIXEN, Saitama, Japan）を用いて測定し，焼成収縮率を算出した。

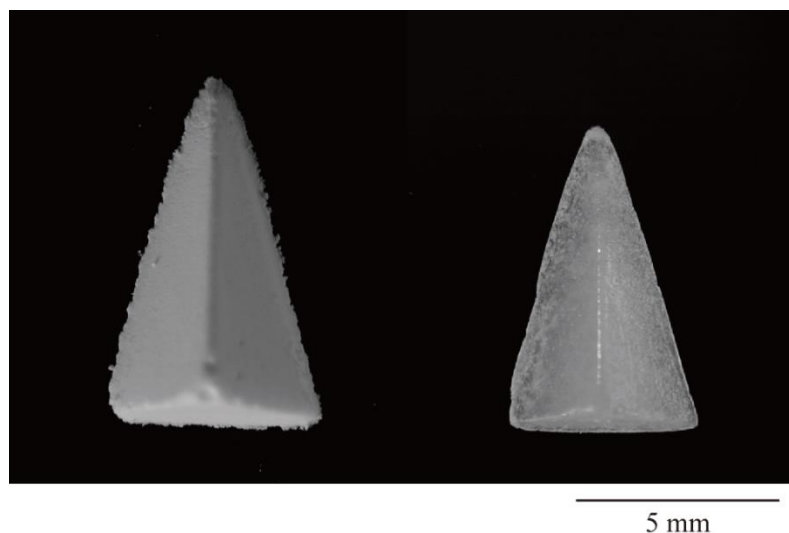


Fig. 1 Photograph of the sample for firing shrinkage rate measurement (Left; molded body, Right; firing body).

### 3.3. 結果および考察

本実験で用いた陶材粉末の粒度分布曲線を図2に示し、それらから求めた粒度分布の主要値を表1に示した。図2および表1中、No. L19, No. L16およびNo. L9は基本となる陶材粉末である。また、No. S3.3とNo. S1.5は粒度分布調整用の微粒子粉末陶材であり、LおよびSの添字は平均粒子径[ $\mu\text{m}$ ]を示す。なお、微粒子粉末陶材はいずれも幅広い粒度分布(図2)をもつように見えるが、比較的整粒された粉末であることが表1からわかる。また、本実験で最小粒子径はNo. S1.5の1.5  $\mu\text{m}$ である。水簸分級による約0.5  $\mu\text{m}$ 以下の微粒子粉末除去との関連から、平均粒子径が1.5  $\mu\text{m}$ 以下の粉末調製は困難であった。

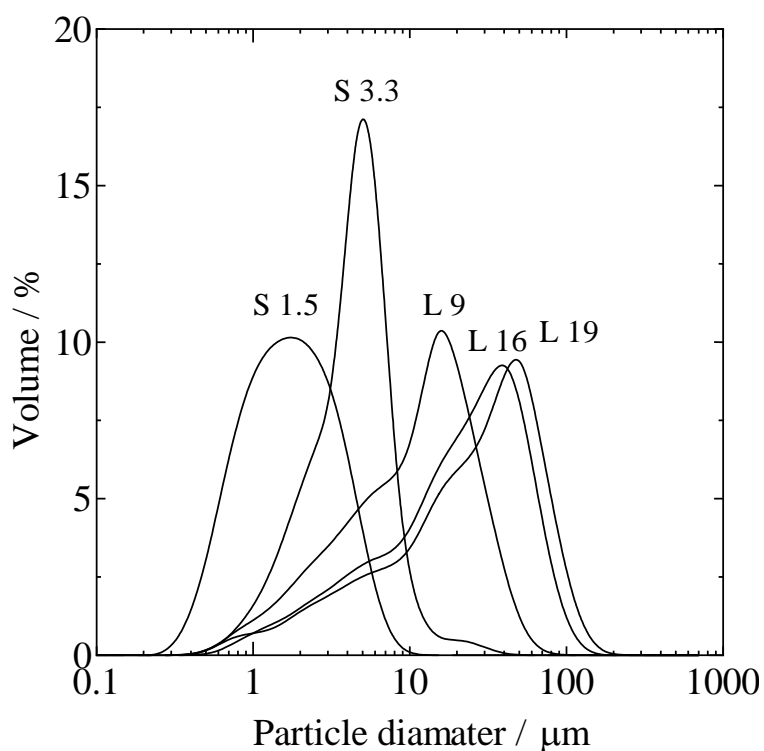


Fig. 2 Particle size distribution curve of the preparation powders.

Table 1 Powdery particle size properties.

No.	Main value of the particle size distribution [ $\mu\text{m}$ ]				n = 3	
	10 %D	50 %D	90 %D	Mean particle size	S.D.	
L19	3.2	24.8	63.5	18.6	0.50	
L16	3.1	20.6	52.0	16.1	0.48	
L9	2.0	10.5	26.4	8.6	0.43	
S3.3	1.6	3.8	5.6	3.3	0.23	
S1.5	0.6	1.5	3.6	1.5	0.30	

図 3 は、各粉末試料の焼成温度を平均粒子径に対してプロットした結果を示したものである。図中黒丸（●）印は、調製した陶材粉末であるが、焼成温度は平均粒子径の減少に伴って直線的に低下することがわかる。焼成温度は平均粒子径が 18.6  $\mu\text{m}$  (No. L19) のとき 910  $^{\circ}\text{C}$ であったが、粒子径が小さい 1.5  $\mu\text{m}$  (No. S1.5) では実に 55  $^{\circ}\text{C}$ も大幅に低下した 855  $^{\circ}\text{C}$ を示した。著者らの予備実験において、市販マージン陶材は平均粒子径が 12  $\mu\text{m}$ ~22  $\mu\text{m}$  でおおよそ 3  $\mu\text{m}$ ~110  $\mu\text{m}$  の範囲にあることが判っている。すなわち、技工操作性の調節には粒度分布の調製を伴うことになるが、それは焼成温度の変更も連動することを示している。なお、本研究では、後出表 2 で示すように、調製した混合粉末の焼成温度も測定し、それらの結果を図 3 中に (×) 印で挿入した。多少のばらつきが認められるが、上記の直線関係と矛盾しない結果を示している。

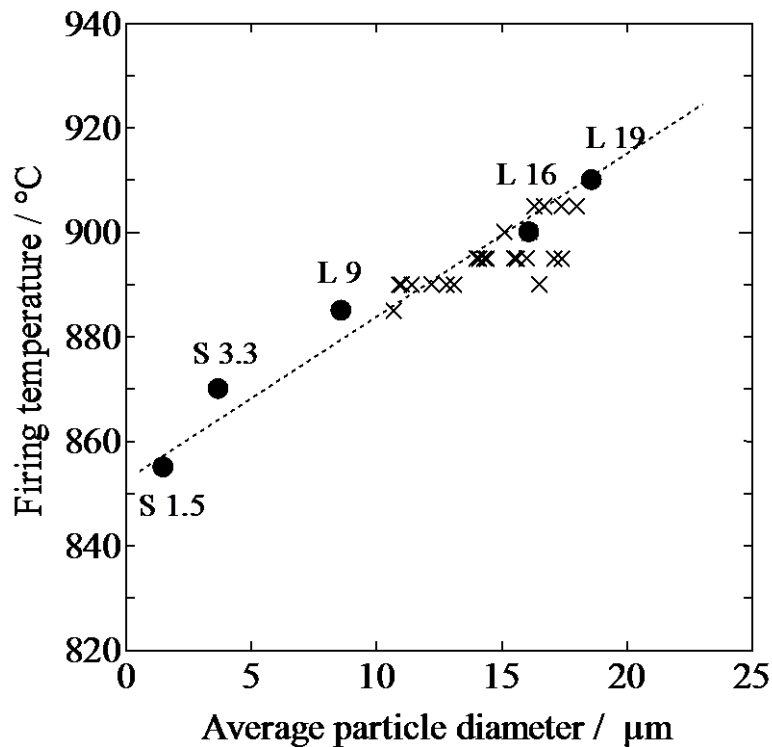


Fig. 3 Relations of particle diameter and firing temperature.

陶材粉末形成体の焼成収縮率は、コンデンス操作によって陶材粒子充填率（嵩密度）が増大すると逆に減少する。この充填率は、大粒子粉末（L）に微粒子粉末（S）を添加混合することでも増大<sup>4,5</sup>する。そこで、大粒子粉末 No. L19（平均粒子径 18.6  $\mu\text{m}$ ）、No. L16（同 16.1  $\mu\text{m}$ ）それぞれに対して、微粒子粉末 No. S1.5（同 1.5  $\mu\text{m}$ ）又は No. S3.3（同 3.3  $\mu\text{m}$ ）を混合し、さらに両者（No. S1.5 と No. S3.3）の混合物を一緒に混合した陶材を調整した。これら陶材粉末の混合比と粒度分布の主要値を表 2 に示した。また、これら陶材の焼成温度および焼成収縮率の測定値を表 3 に示した。なお、マージンの焼成は臨床において複数回行われることを考慮し、2 回焼成後の収縮率も測定して併記した。

表 3 に示した収縮率を微粒子粉末の含有率に対してプロットすると図 4 が得られた。図中白印は大粒子粉末 No. L19、また黒印は No. L16 を用いた陶材の結果である。両者には粒子径に差があるが、微粒子粉末を混合しない場合の焼成収縮率はいずれも約 13.7 % で一致した。しかし、微粒子粉末を混合すると焼成収縮率に大きな差が現れた。つまり、微粒子粉末を同量混合した場合、大粒子粉末の平均粒子径が大きいほど焼成収縮率が小さな値を示すことが判った。また、混合粉

末に関して、大小それぞれの平均粒子径比（ $\phi$  値；大粒子粉末の平均粒子径  $D_L$  / 微粒子粉末の平均粒子径  $D_s$ 、図 4 の右枠外に付記）が増大すると、焼成収縮率が抑制されることも明らかである。

この抑制は、微粒子混合率が 10 wt% までは急激に増大し、10 wt% 以上の混合率が増大しても抑制効果は小さいことが判った。この抑制効果について、平均粒子径比  $\phi$  値に対して、微粒子含有率 20 wt% のときの焼成収縮率をプロットすると図 5 が得られた。すなわち、焼成収縮率は  $\phi$  値を増大させることで減少できることが明らかとなった。

なお、この結果はさらに  $\phi$  値を増加させると焼成収縮率が減少することを示している。しかし、大粒子粉末について、その平均粒子径を 25  $\mu\text{m}$  以上へ増大することは、マージン形成における技工操作性を損なう傾向を示す。すなわち、支台歯に適合させた陶材粉末形成体は、1 回の焼成収縮によって支台歯との間に若干の隙間を生じる。その補修は隙間へ陶材粉末を挿入しておこなうが、この時、粉末粒子径が大きいと隙間への挿入が困難となる。またさらに、微粒子粉末含有率の増大は焼成収縮を抑制するが、その練和陶材は築盛後流動しやすく、いわゆる“垂れ”現象のために技工操作性を低下させる。また、微粒子粉末について、その微細化（平均粒子径 1.5  $\mu\text{m}$  以下）は  $\phi$  値が増大し、焼成収縮をさらに抑制できるが、微粉末の増大は焼成時に発泡をともなう傾向を示すなど、今後の検討される課題であると考えられる。

Table 2 The powdery mixed rate and particle size characteristic.

No.	Mixing rate [wt%]				Main value of the particle size distribution [ $\mu\text{m}$ ]				n = 3
	S1.5	S3.3	L16	L19	10 %D	50 %D	90 %D	Mean particle size	S.D.
No.1	1	--	--	99	3.02	23.8	65.0	18.0	0.51
No.2	3	--	--	97	2.61	23.9	64.9	17.4	0.53
No.3	5	--	--	95	2.53	23.5	63.0	17.1	0.54
No.4	10	--	--	90	2.32	23.2	60.3	16.5	0.54
No.5	20	--	--	80	unmeasurable				
No.6	--	1	--	99	3.01	24.0	64.6	18.0	0.51
No.7	--	3	--	97	2.83	23.4	65.6	17.4	0.52
No.8	--	5	--	95	2.73	22.2	63.7	16.7	0.52
No.9	--	10	--	90	2.32	20.7	61.4	15.1	0.55
No.10	--	20	--	80	1.94	13.2	49.0	10.9	0.54
No.11	1	--	99	--	3.03	20.7	52.1	16.0	0.47
No.12	3	--	97	--	2.71	20.6	52.7	15.5	0.50
No.13	5	--	95	--	2.55	19.0	47.9	14.3	0.49
No.14	10	--	90	--	2.09	17.7	48.7	13.1	0.52
No.15	20	--	80	--	unmeasurable				
No.16	--	1	99	--	3.08	20.7	52.8	16.1	0.47
No.17	--	3	97	--	2.88	20.2	52.6	15.6	0.48
No.18	--	5	95	--	2.67	18.4	47.3	14.0	0.48
No.19	--	10	90	--	2.20	15.9	47.1	12.2	0.51
No.20	--	20	80	--	1.97	13.2	46.3	10.7	0.53
No.21	2.5	2.5	--	95	2.51	22.1	64.4	16.3	0.54
No.22	5	5	--	90	2.23	19.5	59.2	14.4	0.55
No.23	10	10	--	80	1.81	14.4	48.9	11.0	0.56
No.24	2.5	2.5	95	--	2.55	18.9	47.7	14.1	0.49
No.25	5	5	90	--	2.27	16.9	47.0	12.8	0.50
No.26	10	10	80	--	1.80	15.4	49.0	11.4	0.56



Table 3 Each mixed powdery firing temperature and shrinkage rate.

No.	Particle diameter ratio (D <sub>L</sub> /D <sub>S</sub> )	Firing temp. [°C]	Shrinkage rate [%] n = 5		
			Once firing	Twice firing	△%
L19	---	910	13.54	13.89	0.35
No.1	12.4	905	12.99	13.69	0.70
No.2		895	11.54	12.24	0.70
No.3		895	10.80	11.50	0.70
No.4		890	10.21	10.91	0.70
No.5		885	9.86	10.56	0.70
No.6		5.6	905	13.32	14.01
No.7	905		12.88	13.80	0.92
No.8	905		12.55	13.24	0.69
No.9	900		11.93	12.29	0.36
No.10	890		11.71	12.40	0.69
L16	---		900	13.76	14.22
No.11	10.7	895	12.96	14.01	1.05
No.12		895	12.13	12.83	0.70
No.13		895	11.60	12.65	1.05
No.14		890	10.98	11.68	0.70
No.15		885	10.47	11.17	0.70
No.16		4.9	900	13.61	14.32
No.17	895		13.30	14.05	0.75
No.18	895		12.99	13.92	0.93
No.19	890		12.54	13.58	1.04
No.20	885		12.39	13.01	0.62
No.21	7.8		905	11.86	12.76
No.22		895	11.23	11.93	0.70
No.23		890	10.91	11.54	0.63
No.24	6.7	895	12.43	13.11	0.68
No.25		890	11.66	12.52	0.86
No.26		890	11.31	11.99	0.68

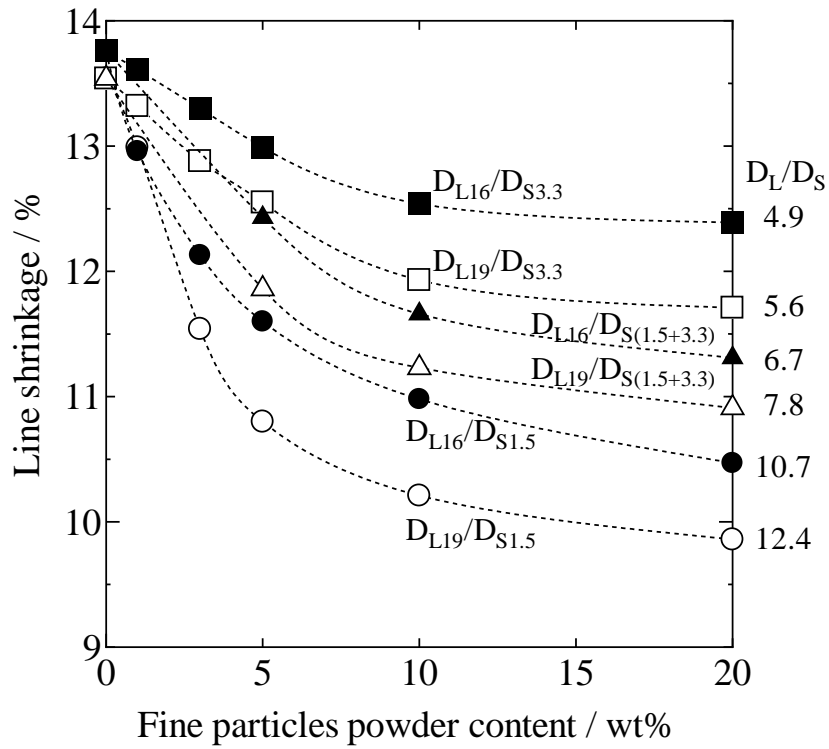


Fig. 4 Relations of quantity of fine particles addition and the firing shrinkage rate.

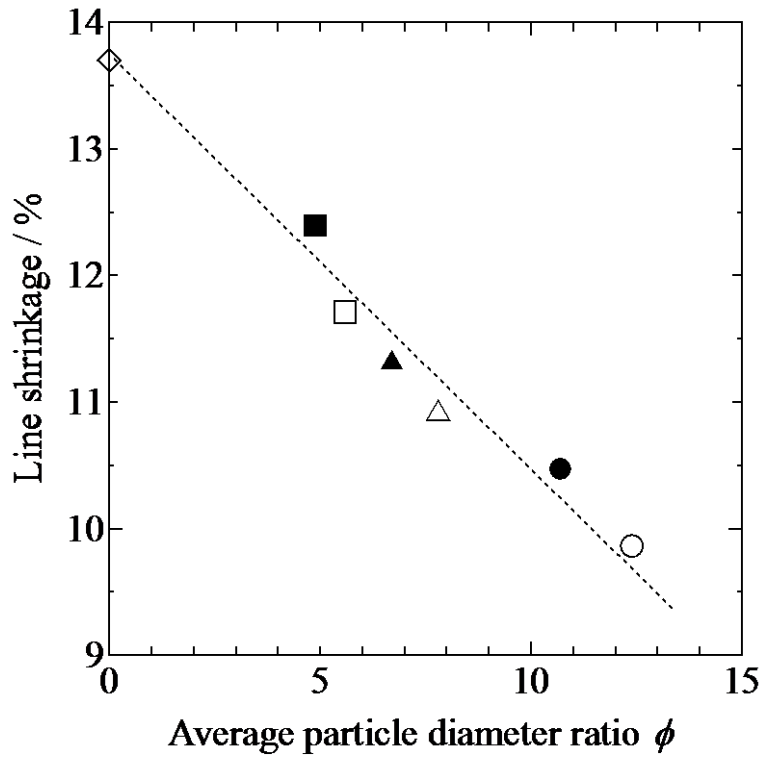


Fig. 5 Relations of the average particle diameter ratio and the firing shrinkage rate in porcelain containing fine particles powder 20 wt%.

### 3.4. 結言

本研究では審美性の高い補綴物の製作に不可欠な高性能マージン陶材の開発を目的に、マージンとして最も重要と考えられる支台歯との適合，すなわちその支配因子である焼成収縮の抑制について検討を行った．この抑制は陶材粉末の粒度分布と密接に関係し，焼成温度の連動を伴うなど，多くの知見が得られた．以下に要約を示す．

- ・陶材の焼成収縮は，微粒子粉末を混合することによって大幅に抑制できることを見出した．
- ・添加・混合する微粒子粉末について，その平均粒子径（DS）は基本陶材の平均粒子径（DL）との比（ $\phi$  値）が大きいほど，焼成収縮が減少することを明らかにした．
- ・平均粒子径（20  $\mu\text{m}$  以下）の低下に伴って焼成温度も低下するため，焼成スケジュール，特に焼成温度の設定に注意を要することがわかった．
- ・実用の粒度分布を持つ陶材において，その水和の状態が焼成温度に与える影響にも考慮を要すると考えられた．

参考文献

- 1) 猪股吉雄, 日高克彦, 近藤 厚, “陶材焼付冠におけるマージン部陶材面の問題点について”, *日本歯技*, **208**, 24-26 (1986).
- 2) 鈴木輝吉, “実践セラモメタルテクニック”, *歯科技工別冊*, 医歯薬出版, 東京, 182 (1986).
- 3) JIS R 2204: 1999---耐火物及び耐火物原料の耐火度試験方法.
- 4) 鈴木道隆, 市場久貴, 長谷川勇, 大島敏男, “粒度分布のある多成分粒子ランダム充填層の空間率”, *化学工学論文集*, **11**(4), 438-443 (1985).
- 5) 鈴木道隆, 八木 章, 渡辺球夫, 大島敏男, “3 成分球形粒子ランダム充填層の空間率の推定”, *化学工学論文集*, **10**(6), 721-727 (1984).

## 第4章 歯科用陶材の銀による着色とセリウムによる抑制

### 4.1. 緒言

虫歯や歯周病，不慮の事故などにより歯を失ってしまった場合，人工材料を用いて形態的，機械的，色彩的に機能を回復するのが歯科補綴物の役割である．歯科医療において，補綴物は隣在歯との審美的調和や天然歯の色調の再現など，色彩に関してことのほか重要視される．人々の「歯を白くしたい」という欲求を満たし，QOL (Quality Of Life) 向上に寄与する審美歯科治療において，歯の修復に用いられるリユースサイト質ガラスセラミックス<sup>1-3)</sup> (以下，陶材と呼ぶ) からなる歯科補綴物は，天然歯の色調再現に優れ，生体適合性の高い材料である<sup>4,5)</sup> ことから，歯を白く美しくする美容歯科に多用されている．

この歯科補綴物は，貴金属系合金製の支台歯フレーム上に陶材粉末を歯冠形態に築盛し，約 900 度の温度で焼付けられて製作される．この貴金属系合金に関して，ハイプレシヤス系の金合金の他に，セミプレシヤス系の金-銀-パラジウム合金や，金を含まない銀-パラジウム合金が使用される．これらのセミプレシヤス系合金は，ハイプレシヤス系金合金よりも構造強度と鋳造加工性に優れ，廉価であるが，その反面，銀が多量に含まれていることがある<sup>6)</sup>．支台歯フレーム合金中に銀が含まれると，陶材粉末を焼成する際に，歯科補綴物が黄色く変色し，審美性が損なわれることが知られている<sup>7-10)</sup>．

この黄変現象は，プラズマディスプレイパネルの銀電極の焼成<sup>11)</sup>や自動車のデフロスター機能付きリアウインドウガラスの着色<sup>12,13)</sup>で知られるように，銀を含む合金フレーム上にガラスが焼成される時，銀がイオン化してガラス中に拡散し，還元反応，凝集が進んで，銀コロイドを形成すると黄変を生じるものである．

しかしながら，歯科用陶材についての黄変に関する報告は少なく，その防止手段として，陶材組成中への三酸化アンチモンの添加<sup>14-16)</sup>や，陶材粉末の硝酸塩化合物による処理<sup>17)</sup>が報告されているものの，その原因については解明されていない．アンチモンおよびその化合物は人体に対して毒性の疑いがある素材である<sup>18)</sup>ため，過酷な口腔内環境において長期間維持される歯科補綴物は，その構成成分の溶出リスクを鑑みると代替素材の使用が望ましい．

著者らは、歯科用陶材においてセリウム成分が黄変の抑制に優れていることを見出した<sup>19)</sup>。本研究では、三酸化アンチモンの代替素材として生体為害性が低い酸化セリウムを使用し、歯科補綴物の黄変の原因を調査するために、陶材粉末と銀をさまざまな接触条件下で焼成し、焼成体の微細構造と組成、黄変の色調と度合いを走査型電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X 線分析および紫外可視分光光度計により測定した。結果として、黄変現象は陶材焼成体中に拡散して生成した銀コロイドによるものと分かったが、陶材焼成体と銀の接触している境界面でナトリウムが関与していることも分かった。

そこで黄変の抑制方法を検討するため、陶材焼成体中への  $\text{Ag}^+$  イオンの拡散に関与しているナトリウムと拡散した  $\text{Ag}^+$  イオンの酸化還元反応に関与するセリウムの割合を調整したモデルガラスを作製し、黄変の色調と度合いを調べた。

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 材料

実験に使用したガラスおよび合成リュースイト結晶の作製は、工業試薬（純度 99 wt%以上）の無水ケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ )、水酸化アルミニウム [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ )、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、ホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) および酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) を用いた。

本実験のガラス粉末は、歯科用陶材として実用的な物性、すなわちリュースイト結晶粉末 1 wt% 混合物を結晶化したとき、熱膨張係数が  $13.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、焼成温度が  $900^\circ\text{C}$ 、焼成体は無色透明であることを有するガラス組成から、 $\text{Ag}^+$  イオンとのイオン交換に関与するナトリウムと陶材中に拡散した  $\text{Ag}^+$  イオンの酸化還元反応に関与するセリウムの割合を変化させた 13 種類のモデルガラスを調整した。各ガラスの原料配合から算出された組成を表 1 (No. 1~13) に示した。

Table 1 Glass composition prepared for model experiments.

No.	Glass composition (wt%)								Firing conditions**
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub> *	Temp. (°C)
1	61.4	14.7	10.8	11.0	1.2	0.3	0.6	0	850
2	62.4	↑	↑	10.0	↑	↑	↑	0	870
3	63.4	↑	↑	9.0	↑	↑	↑	0	890
4	64.4	↑	↑	8.0	↑	↑	↑	0	910
5	65.4	↑	↑	7.0	↑	↑	↑	0	950
6	66.4	↑	↑	6.0	↑	↑	↑	0	970
7	64.4	14.7	10.8	8.0	1.2	0.3	0.6	0.2	910
8	↑	↑	↑	8.0	↑	↑	↑	0.4	910
9	↑	↑	↑	8.0	↑	↑	↑	0.6	910
10	↑	↑	↑	8.0	↑	↑	↑	0.8	920
11	↑	↑	↑	8.0	↑	↑	↑	1.0	920
12	↑	↑	↑	8.0	↑	↑	↑	2.0	920
13	↑	↑	↑	8.0	↑	↑	↑	3.0	930
L	55.1	23.3	21.6	—	—	—	—	—	—

\* CeO<sub>2</sub> was added to the fundamental composition in an amount from 0.2 to 3 wt% in the outer percentage.

\*\*Starting temp.; 600 °C, Heating up rate; 60 °C/min, Holding time; 1 min, Low vacuum; 4 kPa

工業試薬を用いて原料配合物を調製し、電気炉中で 1650 °C に予熱した Pt-Rh 製のつぼに入れ、熔融ガラスが清澄したのち、水中に流し出し急冷した。熔融したガラスは 150 °C で 12 時間以上乾燥したのち、アルミナ製ロールミル (MRCA-1; Makino, Aichi, Japan) で 2 mm 以下に粗粉碎した。粗粉碎ガラスを気流式粉碎分級機 (KJ-200; Kurimoto, Osaka, Japan) で粉碎し、振動ふるい機 (401C; Dalton, Tokyo, Japan) で 75  $\mu\text{m}$  以下に整粒した。

合成リュースイト結晶の粉末は、ガラス粉末に 1 wt% 混合して結晶化熱処理のための種結晶として使用した。原料配合から算出された組成を表 1 (No. L) に併記した。工業試薬を用いて原料配合物を調製し、電気炉内で 1750 °C に予熱したアルミナ製のつぼ (CP; Nikkato, Osaka, Japan) に入れ 4 時間熔融したのち、電気炉内で 1500 °C まで冷却して 2 時間保持後、電気炉内で放冷して結晶化した。合成結晶は、粉末 X 線回折分析 ( $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 20 mA, XRD, Ultima IV; Rigaku, Tokyo, Japan) から結晶含有率が 99 wt% 以上と評価できた。合成結晶は、アルミナ製ロールミルで粗粉碎後、アルミナ製ポットミル (HD; Nikkato, Osaka, Japan) で微粉碎し、振動ふるい機で 75  $\mu\text{m}$  以下に整粒した。

リュースイト結晶粉末を 1 wt% 混合したガラス粉末は、セラミックスファイバーシートを敷いたセラミックス製匣鉢に入れて、850 °C に予熱した電気炉内で熱処理してリュースイト結晶を析出させた。結晶化したリュースイト質ガラスセラミックス、すなわち陶材は炉外に取り出し、水中急冷した。冷却後、150 °C で 12 時間以上乾燥したのち、アルミナ製ロールミルで粗粉碎し、アルミナ製ポットミルで微粉碎し、振動ふるい機で 75  $\mu\text{m}$  以下に分級した。さらにその後、水簸分級により約 1  $\mu\text{m}$  以下の微粒子の除去と陶材粉末の洗浄をおこなった。粉末は 70 °C で 12 時間以上送風乾燥し、振動ふるい機で解砕したのち、密閉容器で保管した。

陶材粉末は、蛍光 X 線分析 (XRF, RIX2000; Rigaku, Tokyo, Japan) により組成分析した結果、ガラス熔融時の揮発成分も無く、表 1 に示すガラスの原料配合から算出された組成と一致した。



#### 4.2.2. 方法

陶材焼成体の目視観察および各種測定を行うため、陶材粉末を金型でプレス成型（直径 = 11.5 mm, 厚さ = 2.3 mm, プレス圧 = 3.9 MPa）し、電気炉（KDF MASTER ACCEL-21; Denken-Highdental, Kyoto, Japan）で減圧焼成した。陶材粉末成型体の焼成条件はガラス組成によって異なるため、入炉温度 600 °C, 昇温速度 60 °C/分で、目視により焼成体内部に未焼成部分がない温度を適正な焼成温度とし、1 分間の係留をおこなった。陶材粉末成型体の適正な焼成温度を表 1 中に併記した。焼成体は、直径 = 10 mm, 厚さ = 2.0 mm の寸法となるように両面を鏡面研磨した。

陶材焼成体のガラス転移温度の測定<sup>25)</sup>は、試料寸法が 5 mm × 5 mm × 20 mm となるよう調整した焼成体を作製し、熱分析装置（TMA8310; Rigaku, Tokyo, Japan）を用いて 25 °C から約 800 °C まで 5 °C/分で昇温した試料の熱膨張曲線から読み取った。

銀による黄変の度合いを定量的に調べるため、陶材粉末に銀微粉末（平均粒径 = 3 μm, 純度; 99.9 %以上）0.1 wt%を混合した銀粉焼成体も目視観察用の焼成体と同様に作製した。また、銀粒子とガラス境界面の組織観察のため、銀粒子（平均粒径 = 50 μm, 純度; 99.9 %以上）を陶材粉末成型体の表面に載せ焼成した銀粒焼成体も同様に作製し、焼成体表面から垂直方向断面へダイヤモンドカッター（MC-201N; Maruto, Tokyo, Japan）で切断後、断面を鏡面研磨した。

焼成体の黄変の度合いを定量的に示すために、測色機（光源; D65, 視野; 2 度, CM-3610d; Konika Minolta, Tokyo, Japan）を用いて、CIE 表色系<sup>21)</sup>の色度座標の三刺激値  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  を測定し、次式を用いて黄変度（ $\Delta YI$  値）を算出した<sup>22)</sup>。

$$YI = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y} \quad (1)$$

$$\Delta YI = YI_t - YI_0 \quad (2)$$

添え字の  $0$  と  $t$  はそれぞれ陶材焼成体と銀粉焼成体の値を表す。

焼成体の透過率と吸収波長を調べるため、紫外可視分光光度計（V-550; Jasco, Tokyo, Japan）

を用い、波長範囲 300 nm ~ 800 nm までの分光透過率を測定し、Lambert-Beer の (3) 式から吸収係数を算出した。

$$C = -\left(\frac{1}{t}\right) \log(T - T_0) \quad (3)$$

$C$  : 吸収係数

$t$  : 焼成体厚み

$T, T_0$  : 透過率

銀粒焼成体の銀粒子とガラス境界面の  $\text{Ag}^+$  イオンの拡散挙動および銀コロイド粒子の形成を観察するため、走査型電子顕微鏡 (SEM, S-3500N; Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan), 透過型電子顕微鏡 (TEM, TECNAI F-20; Philips) およびエネルギー分散型エックス線分析装置 (EDS, Edax; Mahwah, NJ, USA) を用い、銀粒焼成体の表面から垂直断面の深さ方向へ分析した。

#### 4.3. 結果

ガラス No. 1~6 からなる陶材焼成体について、 $\text{Na}_2\text{O}$  量に対するガラス転移温度の変化を図 1 に示した。ガラス転移温度は  $\text{Na}_2\text{O}$  量が 6 wt% の No. 6 が 592 °C で、同 11 wt% の No. 1 が 537 °C で約 50 °C の低下が認められた。他方、ガラス No. 7~13 の  $\text{Na}_2\text{O}$  量を 8 wt% に固定し、 $\text{CeO}_2$  量の増大に対するガラス転移温度の変化を図 2 に示した。ガラス転移温度は、 $\text{CeO}_2$  量が 0 wt% (ガラス No. 4) のとき 557 °C で、同 3 wt% の No. 13 は 581 °C へ約 20 °C の上昇が認められた。

陶材焼成体 No. 1~6 の  $\text{Na}_2\text{O}$  量に対する黄変度 ( $\angle YI$ ) の変化を図 3 に示した。 $\angle YI$  値は  $\text{Na}_2\text{O}$  量が 11 wt% の No. 1 でもっとも高い 71.8 を示し、 $\text{Na}_2\text{O}$  量の減少とともに低下し、同 6 wt% の No. 6 は 11.3 を示した。他方、 $\text{Na}_2\text{O}$  量を 8 wt% に固定し、 $\text{CeO}_2$  量を 0.2 wt%~3 wt% に変化させた陶材焼成体 No. 7~13 の黄変度の変化を図 4 に示した。 $\text{CeO}_2$  量が 0 wt% の No. 4 から 0.6 wt% の No. 9 まで  $\angle YI$  値が急激に低下し、さらに 3 wt% の No. 13 まででは緩やかな低下が認められた。

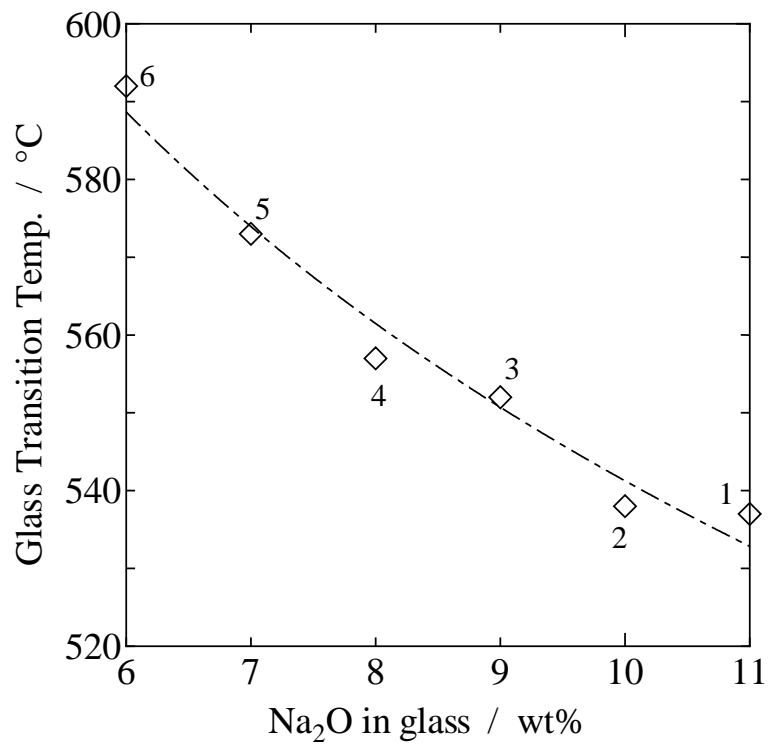


Fig. 1 Variation of the glass transition temperature for the quantity of Na<sub>2</sub>O of the glass-ceramics fired bodies consisting of glass No. 1-6s.

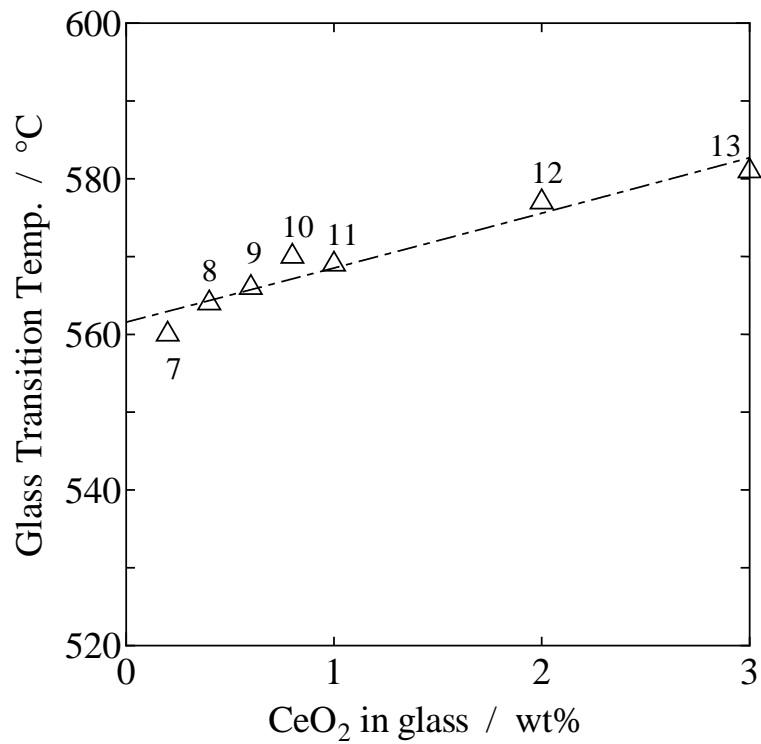


Fig. 2 Variation of the glass transition temperature for the quantity of CeO<sub>2</sub> of the glass-ceramics fired bodies consisting of glass No. 7-13s.

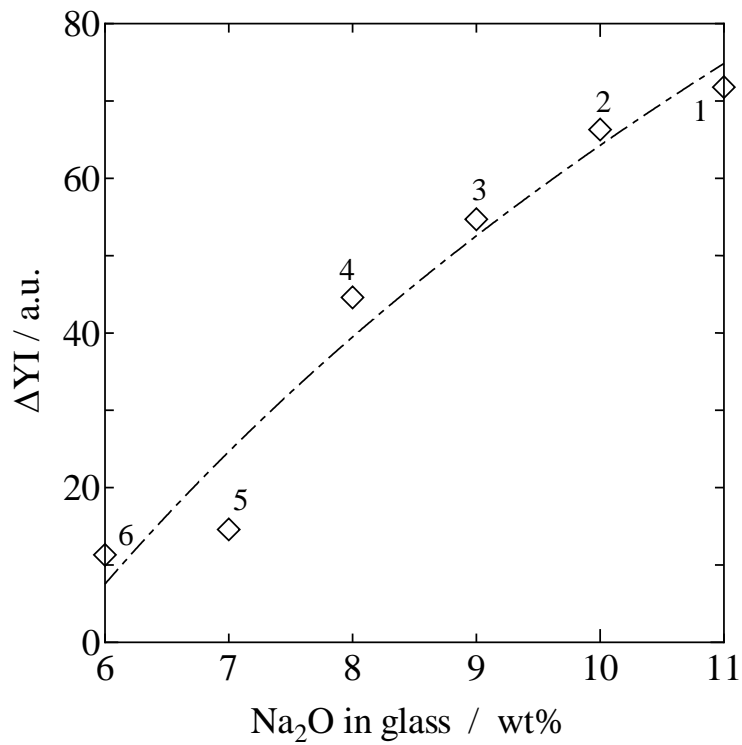


Fig. 3 Variation of the yellowing ( $\Delta YI$ ) for the quantity of  $Na_2O$  of the glass-ceramics fired bodies consisting of glass No. 1-6s.

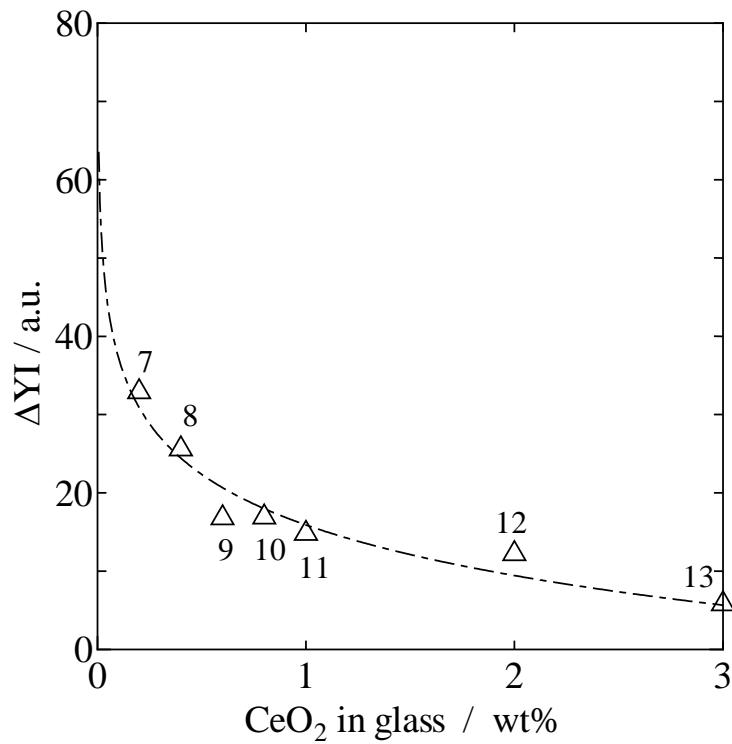


Fig. 4 Variation of the yellowing ( $\Delta YI$ ) for the quantity of  $CeO_2$  of the glass-ceramics fired bodies consisting of glass No. 7-13s.

陶材焼成体 No. 1~13 の分光透過率曲線を図 5 に示した。分光透過率曲線は、おのおのわずかな透過率の差はみられるが、可視光線領域（波長 380 nm~780 nm）において特定の吸収ピークはなく、無彩色であることがわかる。また、セリウムを含む陶材焼成体 No. 7~13 の同曲線は、約 400 nm 以下の領域で吸収がみられた。セリウムはガラス中で  $Ce^{4+}$  と  $Ce^{3+}$  の 2 つの異なる原子価の状態が存在するが、 $Ce^{4+}$  は近紫外部の 240 nm 付近に、 $Ce^{3+}$  は 310 nm 付近に吸収帯を有する<sup>23-25)</sup>ためである。

他方、銀粉焼成体 No. 1~13 の分光透過率曲線（図 6）は、410 nm 付近に大きな吸収が現れ、各焼成体の差も大きかった。そこで、黄変にともなう透過率の差を明確にするため、ランベルト・ベールの式により吸収係数を算出し、図 7 に示した。この吸収ピーク強度、あるいは面積は、着色の濃度を示している。焼成体の吸収ピークの波長は、おのおのピーク強度に差があるものいずれも 410 nm で一致しており、同一の着色中心をもつことがわかる。これらの結果は、前述の黄変度の変化（図 3, 4）、および焼成体の目視観察の結果とよく一致していた。

これらの結果をまとめると、銀による黄変の着色が少ないガラス組成は、No. 5, 6 および No. 9~13 と判断することができる。これらの陶材焼成体のガラス転移温度は、570 °C 以上にあることが図 1 から読み取ることができ、転移温度の上昇は陶材焼成体中への銀の拡散を抑制していることが推察できる。

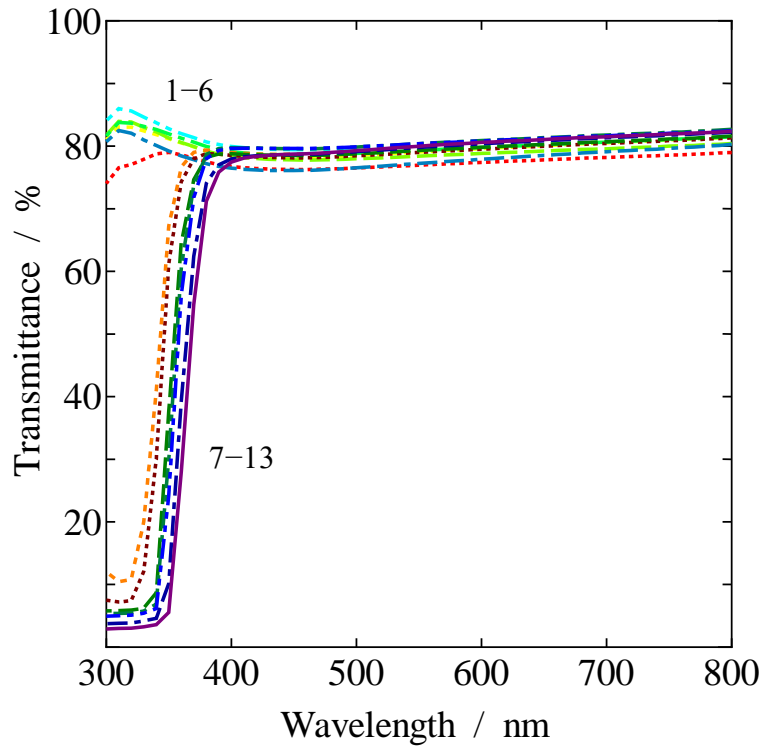


Fig. 5 Curves of the spectral transmittance of the glass-ceramics fired bodies' No. 1-13s without fine silver powders.

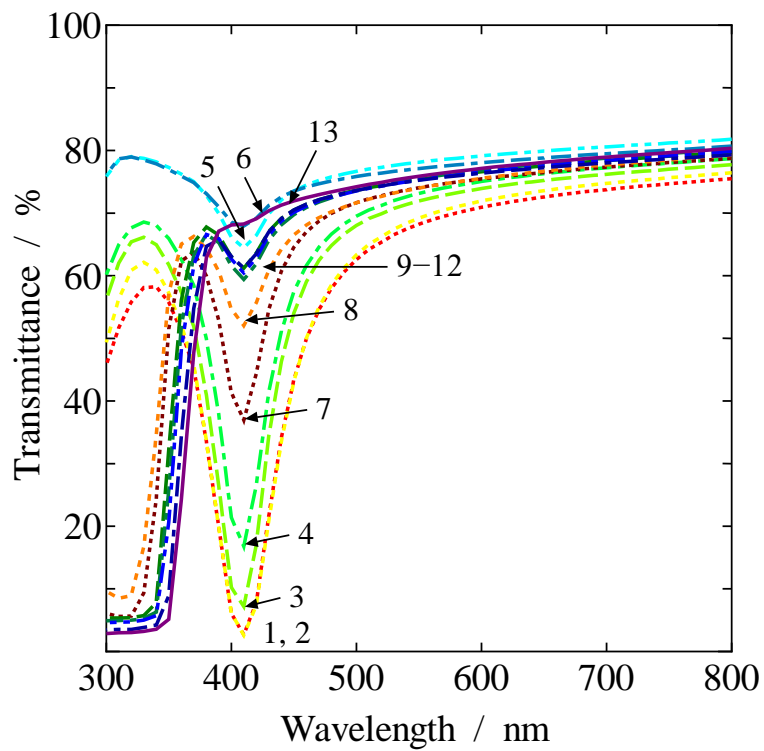


Fig. 6 Curves of the spectral transmittance of the glass-ceramics fired bodies' No. 1-13s with silver powders.

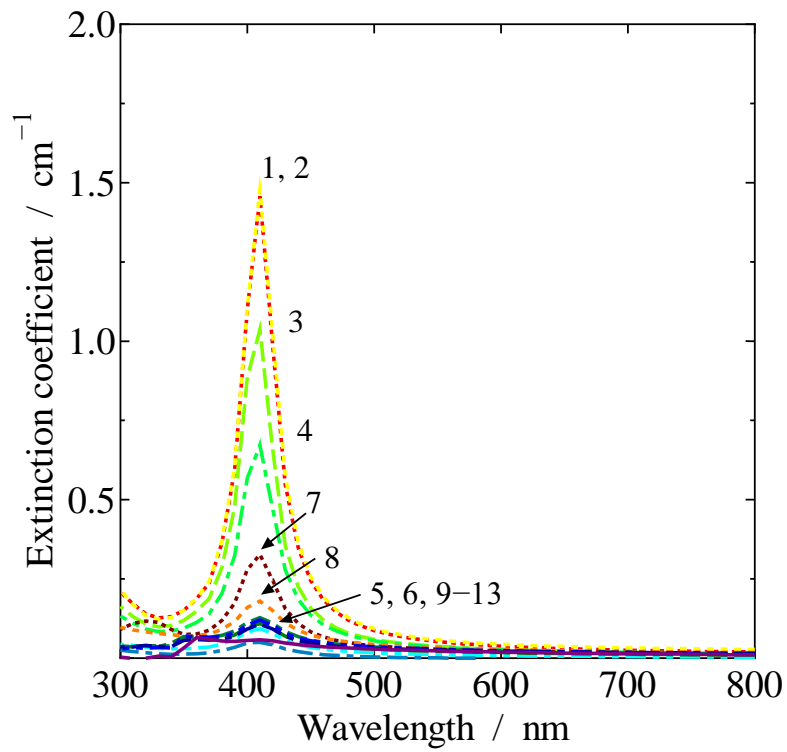


Fig. 7 Absorption coefficient of the glass-ceramics fired bodies' No. 1-13s.

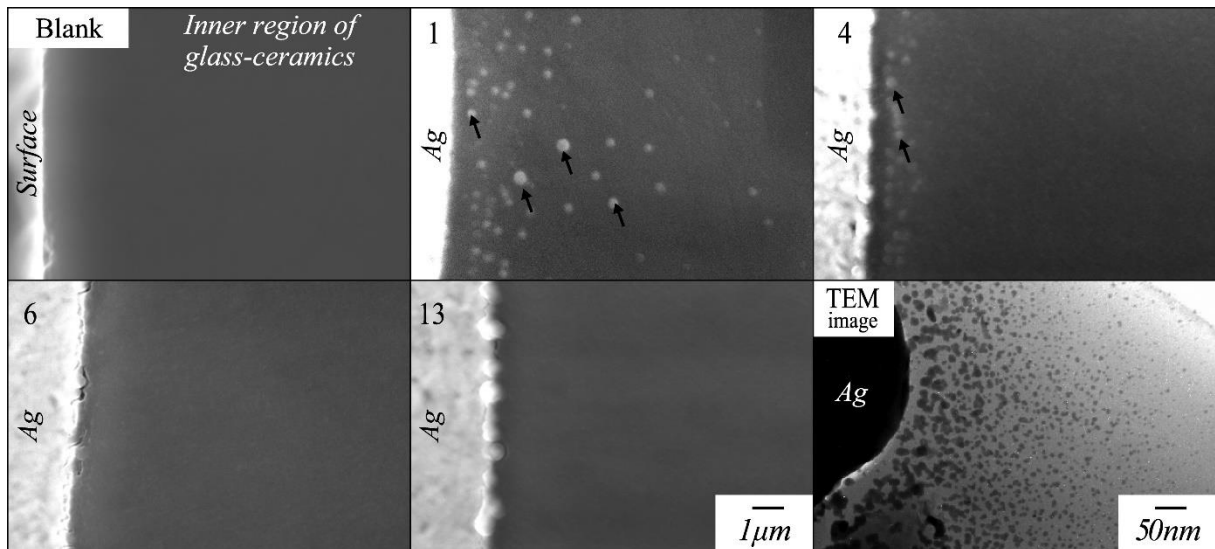


Fig. 8 SEM micrographs of the glass-ceramics fired bodies and STEM image around silver particle.

焼成体断面の SEM 写真を図 8 に示した。図中 Blank は銀の接触が無い陶材焼成体であり、No. 1 ~13 のいずれの陶材焼成体も同様に一様な組織が観察された。No. 1 は銀粒焼成体である。写真左端が焼成体表面に載せた銀粒子であるが、その近傍から約 4  $\mu\text{m}$  の範囲に直径 150 nm~200 nm の球状の組織が観察された。さらに銀粒子から遠ざかるほど、球状組織の粒子径は 300 nm~500 nm まで粗大化し、数も減少することが観察された。この粗大粒子は複数個の粒子が凝集したものと推察できる。No. 4 は銀粒焼成体であるが、球状粒子は境界面から約 2  $\mu\text{m}$  の範囲しか観察されず、粒子径も 100 nm~150 nm と小さかった。No. 6 と No. 13 の焼成体は上記で見られたような球状粒子は観察されなかったが、TEM 観察の結果より、銀粒子から数百 nm の範囲において 20 nm 以下の球状粒子が確認された。

SEM 観察をおこなった焼成体について、EDS により陶材焼成体と銀粒子の境界面から焼成体の内部方向への Ag と Na の線分析をおこなった結果を図 9, 10 に示した。図 9 より、Ag は表面から約 4  $\mu\text{m}$  の深さまで拡散しており、SEM 観察による球状粒子の分布と一致した。他方、Na は、Ag の拡散量に対して補完的な関係にあることが明瞭であり（図 10）、表面から約 4  $\mu\text{m}$  までの範囲は、 $\text{Na}_2\text{O}$  量が多い陶材ほど、Ag の拡散量も多いことがわかった。



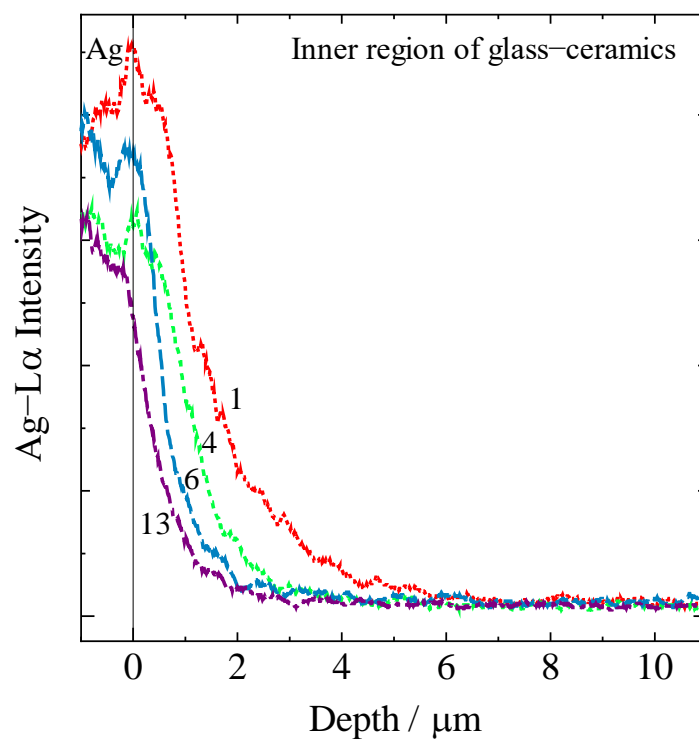


Fig. 9 Line analyses on Ag elements in the glass-ceramics fired bodies' No. 1, 4, 6 and 13 by EDS.

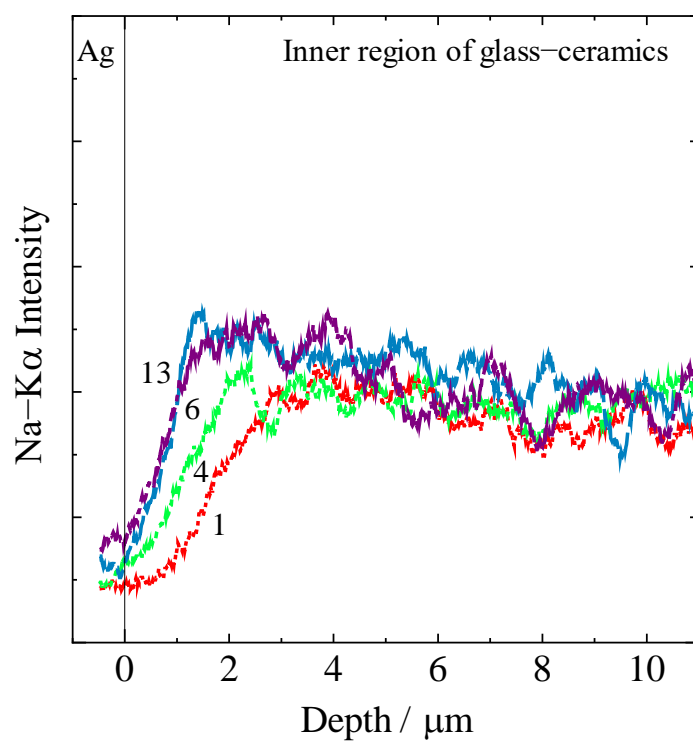


Fig. 10 Line analyses on Na elements in the glass-ceramics fired bodies' No. 1, 4, 6 and 13 by EDS.

#### 4.4. 考察

銀によるガラスの着色は古くから知られており<sup>26,27)</sup>その着色はガラス中でコロイド状に分散した金属銀 ( $\text{Ag}^0$ ) 微粒子の Rayleigh 散乱によるものである<sup>28-30)</sup>。この黄色の呈色は、粒子径が約 20 nm~30 nm の球形の金属銀 ( $\text{Ag}^0$ ) 微粒子によるものである<sup>31,32)</sup>。  $\text{Ag}^0$  は酸化物ガラス中でほとんど溶解しないために、微量であっても凝集してコロイド微粒子を形成する<sup>33,34)</sup>。他方、 $\text{Ag}_2\text{O}$  (=  $2\text{Ag}^+$ ) は、アルカリ酸化物成分と同様なふるまいを示し、 $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分などを含む酸性酸化物ガラスでは多量に溶解<sup>35)</sup>するが、可視光線領域に吸収をもたないために無色<sup>32)</sup>である。

これまで、歯科用陶材の黄変現象は、金属銀コロイドの形成と考えられてきたが、その証拠を見つけるには至らなかった。今回、モデルガラスを用いた実験により、黄変の原因を明確にすることが出来た。すなわち、黄変はガラス中に熱拡散した銀によるコロイド粒子の形成によることが組織観察から明らかとなった。金属銀コロイド粒子の凝集体の大きさは 20 nm~500 nm までさまざまで、目視観察による色調も褐色~薄い黄色を示したが、分光透過率の測定から光吸収ピークは 410 nm で一致しており、同じ色調であることが認められた。すなわち、黄色を示す球形の約 20 nm~30 nm の金属銀コロイド粒子が生成し、それらが凝集して粗大化していることが明らかとなった。

本実験で作製したガラスの物性は、 $\text{Na}_2\text{O}$  量の増大に伴いガラス転移温度が約 50 °C 低下し、また、 $\text{CeO}_2$  の添加によって約 20 °C の上昇が認められた。このガラス転移温度は、 $\text{Ag}^+$  イオンのガラス中への拡散、すなわち 1 価の陽イオン ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) のイオン交換に深く関与していた<sup>34,36)</sup>。

アルカリ金属や銀は、ガラス構造中で  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  などの網目形成酸化物により形成された網目構造の間に分散し、非架橋酸素と弱い静電気結合によりつながっているため高温では解離し、網目構造に十分な隙間があれば容易に拡散する。従って、ガラスは転移温度以上で液体とすれば、強固な共有結合性網目構造も柔軟に変形し拡散が促進されるため、転移温度を高く、すなわち本実験の結果からは 570 °C 以上に設計することは  $\text{Ag}^+$  イオンの侵入を抑制<sup>37)</sup>するものと結論付けることが出来る。しかしながら、 $\text{Na}_2\text{O}$  量の調整だけでは、陶材の物性値 (焼成温度、熱膨張など) の変動が大きく、歯科の用途から外れる。

$\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ 系相平衡によれば、 $\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{P}_{\text{O}_2}$ における $\text{P}_{\text{O}_2}$ は $10^{-40}$  atm以下であり、 $\text{P}_{\text{O}_2}$ がわずかでも存在すれば $\text{Ce}_2\text{O}_3$ が酸化されて $\text{CeO}_2$ に移行する。また、 $\text{CeO}_{2-x}$  ( $x < 0.5$ )は酸素貯蔵能をもっている。これらを併せ考えると、陶材を取り扱う温度、酸素圧の条件下では、陶材中のCeは $\text{CeO}_{2-x}$  ( $x < 0.5$ )の状態、つまり $\text{Ce}_2\text{O}_3$ と $\text{CeO}_2$ が共存すると類推できる。

すなわち、酸化セリウムは、ガラス中で $\text{Ag}^+$ イオンが非架橋酸素によって還元される前に $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{P}_{\text{O}_2} \rightarrow \text{CeO}_2$ の酸化反応を生じる<sup>38)</sup>ため、 $\text{CeO}_2$ により $\text{Ag}_2\text{O}$  ( $= 2\text{Ag}^+$ )の状態が保持されているために黄変しなかったと結論できる。

物性値の変動を最小限にとどめ、微量添加で黄変抑制効果が高い酸化セリウムの添加は有効であることが認められた。

#### 4.5. 結言

歯科用陶材を銀含有金属製フレーム上に焼成した際に生じる黄変現象の要因究明のため、主なガラス組成を7または8成分に限ったモデル実験で得られた黄変焼成体を用いて、黄変現象の解明と抑制について行った結果を述べた。

陶材の銀による黄変の抑制は、ガラス転移温度を高く（本実験の結果からは $570^\circ\text{C}$ 以上）設計することが有効であった。 $\text{CeO}_2$ のガラス組成への添加は、転移温度を上昇させるだけでなく、歯科材料としての諸物性（焼成温度、熱膨張係数など）への影響が少なく、有用であることがわかった。

## 参考文献

- 1) T. Hoshikawa, M. Yamazoe, H. Tanaka, S. Shimizu, H. Yamamoto, T. Anraku, “Development of Low-fusing Dental Leucite-Porcelain (Glass-Ceramics)—Stabilities of Thermal Expansion Coefficient and Transparency--”, *J. J. Dent. Mater.*, **25**, 479-487 (2006).
- 2) T. Hoshikawa, “Esthetic Dental Leucite-Glass-Ceramics with Low-fusing”, *J. High Temp. Soc.*, **33**, 293-299 (2007).
- 3) S. Ban, K. Matsuo, N. Mizutani, H. Iwase, T. Kani, J. Hasegawa, “Microstructure and Homogeneity of Dental Porcelain Frits”, *Dent. Mater. J.*, **17**(4), 264-273 (1998).
- 4) T. Hoshikawa, M. Yamazoe, H. Tanaka, H. Yamamoto, T. Anraku, “Development and Clinican of New Dental Ceramics ZEO CE LIGHT---Challenge of a Precious Metal Maker---Part 1”, *Quintessence Dent. Technol.*, **25**, 788-794 (2000).
- 5) T. Hoshikawa, M. Yamazoe, H. Tanaka, H. Yamamoto, T. Anraku, “Development and Clinican of New Dental Ceramics ZEO CE LIGHT---Challenge of a Precious Metal Maker---Part 2”, *Quintessence Dent. Technol.*, **25**, 934-946 (2000).
- 6) T. Anraku, *Science of Dental Precious Metal Alloys*, Ed. By M. Ito, B. Yamada, T. Yamamura, T. Yamamoto, Gakkenshoin, Tokyo, 15-20 (2010).
- 7) H. Tanaka, M. Yamazoe, T. Hoshikawa, H. Yamamoto, T. Anraku, “Development of dental ceramic (margin porcelain) fused to metal restorative materials I. Effect of size distribution on the firing temperature and the contraction of porcelain”, *JNADT*, **22**, (2001), 81-87.
- 8) M. Yamamoto, *The Metal Ceramics*, Quintessence, Tokyo, (1982), 483-514.
- 9) M. Iwasaki, “Porcelain Staining and Physical Properties of Au-Pd-Ag Alloys”, *J. J. Dent. Mater.*, **4**, 400-420 (1985).
- 10) I. Arakawa, T. Yoshida, “Properties of Ga, Sn added Au-Pt-Ag-Cu System Alloys for Porcelain-metal Restorations”, *J. J. Dent. Mater.*, **16**, 1-19 (1997).
- 11) M. Aoki, H. Yonehara, M. Fujitani, *Japanese Patent No.* 3389243.

- 12) J. Hasegawa, *Japanese Examined Utility Model Application Publication* No. Hei 6-34341.
- 13) E. Ichikura, T. Saimi, S. Saruwatari, S. Yonemori, "Blue Coloration and Colloidal Silver Growth in Float Glass for Automotive Defogger", *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.* **53**, 47-51 (2003).
- 14) T. Kamiya, *Japanese Unexamined Patent Application Publication* No. Hei 3-5410.
- 15) T. Kamiya, *Japanese Unexamined Patent Application Publication* No. Hei 3-11005.
- 16) T. Kamiya, M. Inoue, H. Inada, *Japanese Unexamined Patent Application Publication* No. Hei 3-81212.
- 17) M. Kuze, S. Nishimoto, *Japanese Unexamined Patent Application Publication* No. Sho 63-31085.
- 18) IARC, "IARC Monograph on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans", *International Agency for Research on Cancer*, **47**, 291 (1989).
- 19) M. Yamazoe, H. Tanaka, T. Hoshikawa, H. Yamamoto, T. Anraku, *Japanese Unexamined Patent Application Publication* No. 2001-316130.
- 20) ISO 6872: 2015, "Dentistry - Ceramic materials".
- 21) JIS Z 8781-4: 2013, "Colorimetry -- Part 4: CIE 1976 L\* a\* b\* colour space".
- 22) JIS K 7373: 2006, "Plastics -- Determination of yellowness index and change of yellowness index".
- 23) C. R. Bamford, *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, Amsterdam-New York 67-69 (1977).
- 24) S. D. Stookey, "Photosensitive Glass; A New Photographic Medium", *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 856-861 (1941).
- 25) S. Sakka, "Photosensitive glass", *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **72**, 192-194 (1964).
- 26) K. Fuwa, "Coloring of glass by silver", *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **33**, 221-235 (1925).
- 27) W. A. Weyl, *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology, Sheffield, England, 344 (1951).
- 28) R. Yokota, K. Shimizu, "Creation and Growth of Nuclei in Photosensitive Glass", *Toshiba Review*, **16**, 893-900 (1961).
- 29) Y. Moriya, T. Kawai, A. Yokoe, "Light Scattering by Optical Glasses", *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, **83**, 191-197 (1975).
- 30) Y. Moriya, "Absorption Bands due to Silver Particles in The Glasses Containing Halogen Ions", *J. Non-*

- Cryst. Solids*, **21**, 233-241 (1976).
- 31) G. P. Smith, "Some Light on Glass", *Ceramics Japan: Bulletin of the Ceramic Society of Japan*, **14**, 264-276 (1979).
  - 32) T. Izumitani, *New glass and its physical properties: General compilation of glass to 1950 's-1980 's*, Management system research center, Tokyo 181-249 (1984).
  - 33) M. A. Smithard, R. Dupree, "The Preparation and Optical Properties of Small Silver Particles in Glass", *Phys. Status solidi*, **11**, 695-703 (1972).
  - 34) J. E. Shelby, J. Vitko, Jr., "Colloidal Silver Formation at The Surface of Float Glass", *J. Non-Cryst. Solids*, **50**, 107-117 (1982).
  - 35) T. Wakasugi, A. Hirota, J. Fukunaga, R. Ota, "Solubility of Ag<sub>2</sub>O into the Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system", *J. Non-Cryst. Solids*, **210**, 141-147 (1997).
  - 36) R. H. Doremus, "Exchange and diffusion of sodium and silver ions in Pyrex glass", *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 128-132 (1968).
  - 37) P. W. Wang, "Formation of silver colloids in silver ion-exchanged soda-lime glasses during annealing", *Appl. Surf. Sci.*, **120**, 291-298 (1997).
  - 38) S. E. Paje, M. A. Garcia, M. A. Villegas, J. Llopis, "Cerium doped soda-lime-silicate glasses: effects of silver ion-exchange on optical properties", *Opt. Mater.*, **17**, 459-469 (2001).

## 第5章 本研究成果の実用化——歯科用陶材の製品化

### 5.1. 緒言

歯科治療における歯冠修復物の主な要件は、発音や咀嚼など機能的に回復することはもちろんのことであるが、特に前歯部の歯冠修復においては、色調、形態、配列など患者の審美的要求を満足させることが重要な治療目的のひとつになる。

第1章でも述べたように、近年、歯科材料の進歩は目覚ましく、急速に高度化、高機能化が進んでおり、CAD/CAM システムを代表とするジルコニア補綴物が普及してきている<sup>1-3)</sup>。しかしながら、長年培われてきた陶材修復物は、審美性の点において他のどの材料よりも優れており、代替されるものではない。この陶材の審美的な特徴は、基本となるガラスが無色透明で自由に乳濁や着色、さらにはオパール効果や蛍光を付与出来ることである。また、陶材は熱膨張率の高い合金製フレーム上に焼付けられ歯冠形態を成すため、リューサイト結晶により高膨張化が成し遂げられている<sup>4,5)</sup>。

第2章では、結晶化熱処理条件による陶材の熱的安定性について調べた。結晶化熱処理時に乳濁材としてのZrO<sub>2</sub> 1 wt%の添加が、リューサイト結晶の生成飽和状態を長時間保持し、サニディンへの転移を抑制した。すなわち、熱膨張係数と透明度について広い温度範囲で熱的に優れた安定性を示した。これは歯冠修復物を製作する際の技工操作において、繰り返し焼成にともなう熱的安定性を担保し、熱膨張の変動による修復物のクラックや破折を防いだ。

第3章では、補綴物と歯茎の境目にできるブラックマージンと呼ばれる合金製フレームの黒い影を抑制し、健康的な歯肉縁辺部の色調の再現に用いられるマージン陶材について、その性能を評価した。マージン陶材は焼成収縮に伴う適合不良を抑制するため、陶材粉末の粒度設計を検討し、微粉末の割合によって焼成収縮の少ない陶材粉末を作製できることがわかった。

第4章では、陶材焼成時に合金製フレーム中に含まれる銀によって陶材部が黄色く変色し審美性が損なわれる黄変現象について、その原因を調べ生体に安全なCeO<sub>2</sub>のガラス組成への添加により、ほぼ完全に抑制できることを報告した。

図1に歯科用陶材の製造工程の概略を示す。本章では、これまでの研究成果をもとに歯科用陶

材の実用化を検討した.

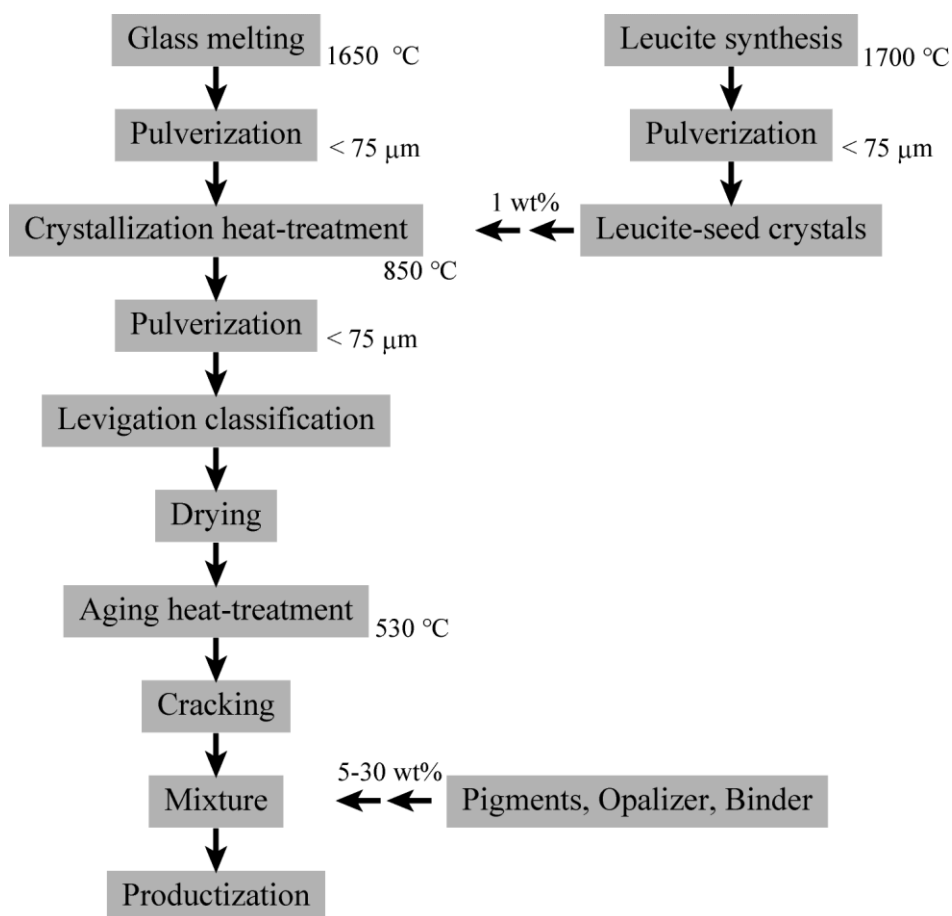


Fig. 1 Process of manufacture of the porcelain.

## 5.2. 実験方法

陶材のガラス組成は用途ごとに異なり，オペーク陶材とデンティン陶材の2種類に大別することができる．オペーク陶材は，合金と陶材のぬれ性および接着の向上を目的に，合金製フレーム上に最初に焼付ける．また，合金製フレーム表面に形成された金属酸化膜の色調を陶材に反映させないために，陶材中に顔料や乳濁材が多量に混合されるため透光性はない．顔料や乳濁材は，陶材の熱膨張係数を低下させ，焼成温度を上昇させる原因となる．そのため，基本となる無色透明の陶材（基本陶材）のガラス組成は，熱膨張係数を高く且つガラス軟化点を低く設計する必要がある．次に，このオペーク陶材の上に焼成するデンティン陶材は，天然歯の象牙質に相当する



部分となるため、比較的透明性が高く、顔料の割合も少ない。そのため、基本陶材の熱膨張係数やガラス軟化点などの物性に与える影響も少なく、ガラス組成は合金製フレームと同程度かやや小さめの熱膨張係数が得られるように設計される。

オペーク陶材とデンティン陶材の作製方法はおおむね同じであるため、本実験はデンティン陶材に用いる基本陶材の作製について述べる。基本陶材の作製に用いるガラスは、表 1 に示すガラス組成となるように無水ケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ )、水酸化アルミニウム [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ )、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ )、ホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) および酸化テルビウム ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) の各工業試薬 (純度 99 wt%以上) を用いて合成した。なお、合成したガラスが無色透明となるように、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  などの不純物が極めて少ないものを選定し、熔融時の発泡および泡の巻き込みを防ぐために、粒度が比較的整った工業試薬を用いた。

Table 1 Glass compositions of porcelain.

	[wt%]							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{CeO}_2$	$\text{Tb}_4\text{O}_7$
Dentine	64.2	14.7	10.5	8.5	1.2	0.3	0.6	0.4

ガラスの合成は、電気炉で 1650 °C に保った白金ロジウム製るつぼ中へガラス原料を投入し、目視により反応ガスの発生が確認できなくなるまで反応させた後 2 時間~3 時間保持し、水中に注入して急冷することによりカレット状に破碎した。回収したガラスは、150 °C で十分に乾燥した。得られたガラスは合成時のアルカリ成分の揮発を調べるため、蛍光 X 線分析 (XRF, RIX2000; Rigaku, Tokyo, Japan) により組成分析をおこなった。

合成ガラスのカレットは、アルミナ製ロールミル (MRCA-1; Makino, Aichi, Japan) により、約 2 mm 以下となるように粗粉碎した。粉碎したガラスは、アルミナ製ボールミル (BN-100; Makino, Aichi, Japan) または気流式粉碎分級機 (KJ-200; Kurimoto, Osaka, Japan) により、75  $\mu\text{m}$  以下に粉碎した。このとき、1  $\mu\text{m}$  以下の微粉末は、次工程の結晶化熱処理において発泡の原因となり、

均質な結晶化の妨げになることが経験的にわかっている。そのため、1 μm 以下の微粉末が発生しないよう適宜粉碎・分級条件を調整した。75 μm 以下に調整したガラス粉末は、別途作製した 75 μm 以下のリューサイト結晶を 1 wt% 混合した混合粉末を 850 °C に保たれた電気炉で 2 時間～6 時間の結晶化熱処理を施すことにより陶材化した。陶材はアルミナ製ロールミルにより粒子径約 2 mm 以下に粗粉碎した後、ボールミルまたは気流式粉碎分級機により、75 μm 以下に粉碎した。このとき、前述と同様に 1 μm 以下の微粉末を取り除くため、水簸分級により陶材粉末を洗浄した。作製した陶材は、粉末 X 線回折 (CuKα, 40 kV, 20 mA, XRD, Ultima IV; Rigaku, Tokyo, Japan) によりリューサイトの結晶量を調べ、走査型電子顕微鏡 (SEM, S-3500N; Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan) により結晶の組織観察をおこなった。

粒度調整した陶材粉末は、黄変の抑制効果を高めるために 530 °C の大気炉で熱エージング処理をおこなった。熱エージング処理した陶材粉末の銀による黄変度 (ΔYI 値) を以下の通り求めた。すなわち、陶材粉末に 1 wt% の銀微粒子 (平均粒径 = 5 μm, 純度; 99.9 % 以上) を混合した焼成体を測色機 (光源; D65, 視野; 2 度, CM-3610d; Konika Minolta, Tokyo, Japan) を用いて、CIE 表色系の色度座標の X, Y, Z を測定し、次式を用いて黄変度 (ΔYI 値) を算出した。

$$YI = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y} \quad (1)$$

$$\Delta YI = YI_t - YI_0 \quad (2)$$

添え字の 0 と t はそれぞれガラス焼成体と銀粉焼成体の値を表す。

### 5.3. 結果および考察

デンティン陶材用のガラスを熔融して得られたガラスカレットの組成分析をおこなった結果、得られたガラスは、合成時にアルカリ成分の揮発も無く、表 1 に設計した組成どおりに合成できていることが確認された。

1 wt% のリューサイト結晶を混合したガラス粉末を 850 °C で結晶化熱処理した陶材のエックス

線回折パターンを図 2 に示した。熱処理時間 7 時間まではリューサイト結晶のピークのみであるが、8 時間以降で長石（サニディン）の生成が認められた。このときリューサイト結晶は本ガラス組成で最大約 25 wt%まで成長する。また、結晶化熱処理を行う際、ガラス粉末に対し 1 wt%のリューサイト結晶を種として混合すると、初期の結晶化速度が速く、リューサイト結晶生成量が飽和に達するまでの処理時間を短縮できることも合わせて付記しておく。次に、これら熱処理時間に対する各結晶の生成比率を調べるため、XRDによりリューサイトの $2\theta = 16.4^\circ$ のピーク(2, 1, 1)およびサニディンの $2\theta = 23.5^\circ$ のピーク(-1, 3, 0)の回折強度を図 3 に示した。リューサイトは種結晶の効果により結晶化熱処理開始後急速に成長し、4 時間で安定域（飽和状態）に達することが認められた。他方、サニディンは 8 時間以降で析出が始まり、急速に成長する。サニディンの析出は、陶材の熱膨張係数の低下と失透および焼成温度の上昇をもたらすため、歯科材料として用いるのは好ましくない。上述の結果より、結晶化熱処理の条件は、リューサイト結晶を 1 wt% 添加した場合、850 °Cで 4 時間～6 時間が最適であることが認められた。これは、技工操作上での焼成履歴（約 900 °Cで 1 回の焼成が約 15 分、通常 2 回～3 回焼成する）に伴う熱処理に対しても、結晶量の変化が少なく、すなわち熱膨張が安定していることを意味している。

また、陶材中に成長したリューサイト結晶の SEM による組織写真を図 4 に示した。写真の白く見えるところは、リューサイト結晶がエッチング処理により溶け出した箇所である。偏りやクラック等は無く均質な組織が観察された。

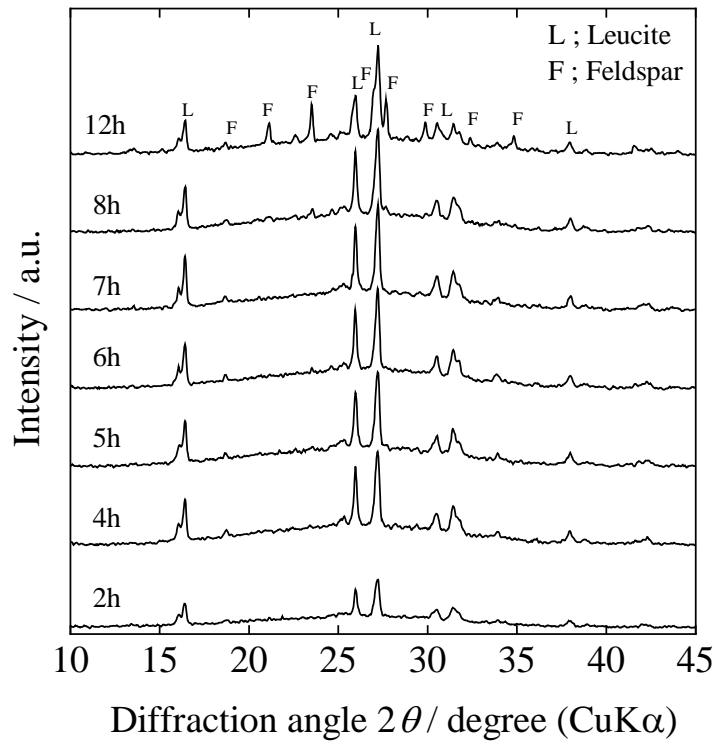


Fig.2 X-ray diffraction patterns of the porcelain for various heat treatment at 850 °C for crystallization.

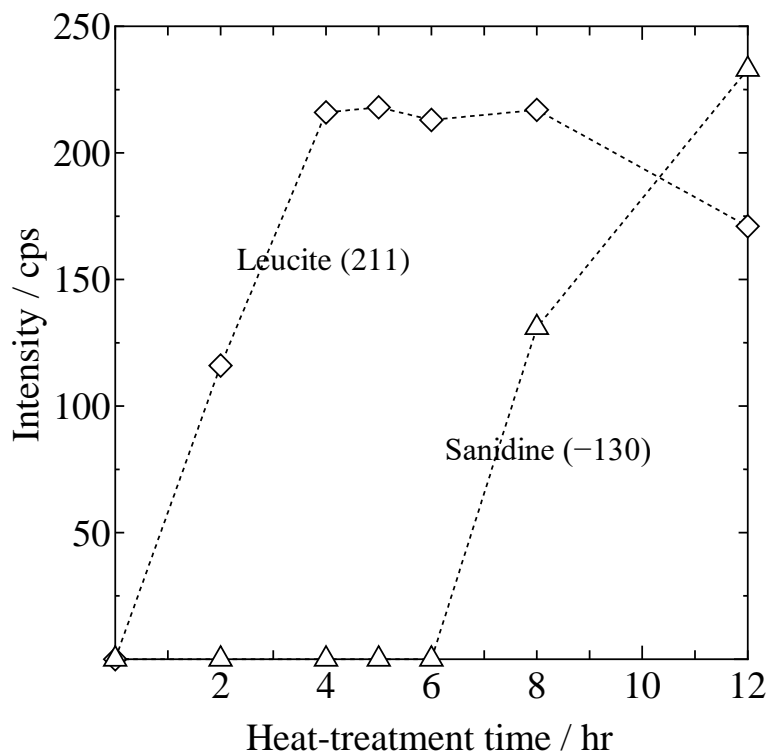


Fig.3 X-ray diffraction intensity of Leucite (211) and Sanidine (-130) peaks for various heat treatment at 850 °C for crystallization.

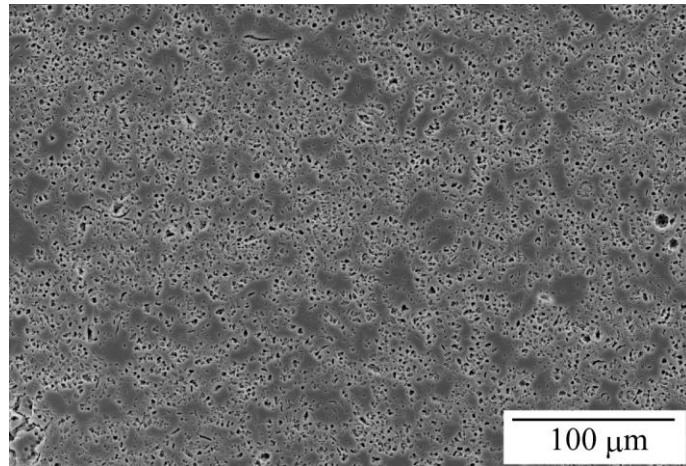


Fig.4 SEM micrograph of the porcelain etched by HF 5 % after mirror polishing.

粉砕した陶材粉末は，焼成時の収縮が小さくなるように，また，歯冠形態に築盛する際に術者が扱いやすい粒度分布設計，すなわち，泥しょうがすくい取り易く，垂れがなく築盛でき，吸水し易いように粒度調整する必要がある．先のように調整することにより得られた粒度分布曲線を図5に示した．陶材の粒度分布は，1 μm から 120 μm の範囲で約 80 μm にピークトップを持つ粉末で構成されており，その平均粒子径は約 35 μm であった．

陶材粉末の熱エージング処理による黄変抑制の効果は，温度が高くなるほど短時間で現れるが，ガラス転移温度付近になると粉末同士が融着する問題があるため，最大で 530 °C，24 時間とした．

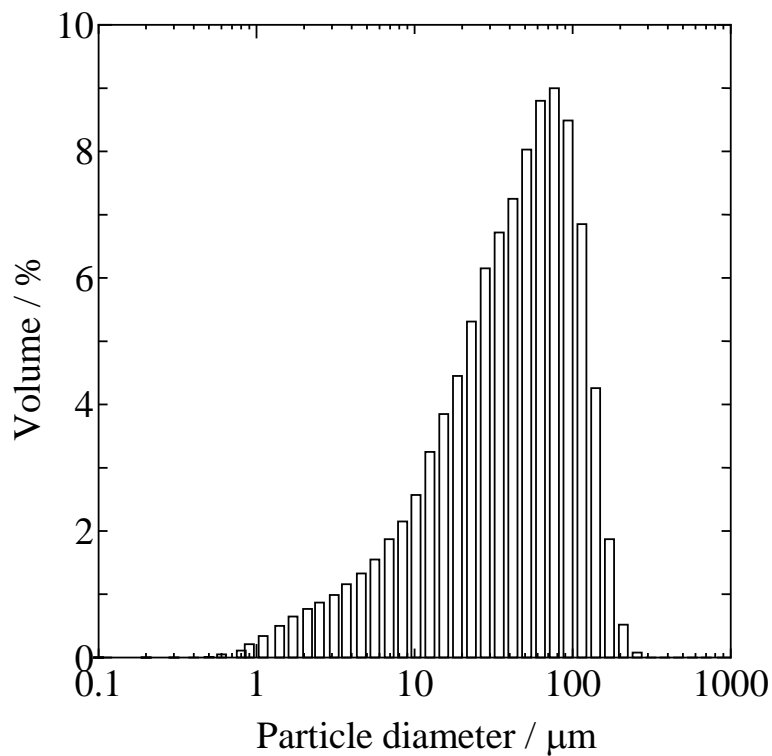


Fig.5 Particle size distribution of the porcelain powder.

#### 5. 4. 結言

本実験に用いた陶材粉末は、高純度の工業試薬原料と 1650 °Cの高温での熔融により無色透明なガラスを合成し、均質で微細なリューサイト結晶を析出・成長させることにより作製された。この陶材は、リューサイト結晶の飽和安定域が 4 時間～6 時間（それ以上では、長石の析出により低膨張化と失透する）と非常に長く、技工操作上での焼成履歴（約 900 °Cで 1 回の焼成が約 15 分、通常 2 回～3 回焼成する）に対しても安定していることが認められた。また、黄変抑制のための熱エージング処理により、黄変をほぼ完全に抑制した陶材の製造方法を確立した。

参考文献

- 1) F. Komine, M. B. Blatz, H. Matsumura, “Current status of zirconia-based fixed restorations”, *J. Oral Sci.*, **52**, 531-539 (2010).
- 2) 伴 清治, “ジルコニアの特性を活かした歯科審美修復”, *日本歯科医師会雑誌*, **67(7)**, 607-618 (2014).
- 3) 伴 清治, “歯科用ジルコニアの材料科学入門 第 12 回 ジルコニアはこの 2 年で何が変わったのか?”, *補綴臨床*, **48(3)**, 316-333 (2015).
- 4) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 山本裕久, 安楽照男, 大田陸夫, “新しい陶材ゼオセライトの開発と臨床 貴金属メーカーの挑戦 Part1 メタルの現状, 陶材の製法, 粉体物性および熱膨張特性”, *Quintessence Dent. Technol.*, **25(6)**, 42-48 (2000).
- 5) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 山本裕久, 安楽照男, 大田陸夫, “新しい陶材ゼオセライトの開発と臨床 貴金属メーカーの挑戦 Part2 光学的特性, 機械的および接着強さ, 溶解性”, *Quintessence Dent. Technol.*, **25**, 934-946 (2000).

## 第6章 歯科切削加工用ジルコニアセラミックスの光学的特性

### 6.1. 緒言

虫歯や歯周病、不慮の事故などにより歯を失ってしまった場合、人工材料を用いて形態的、機械的、色彩的に機能を回復するのが歯科補綴物の役割である。歯の修復に用いられるメタルセラミックスシステムは、世界的に幅広く臨床で応用されている<sup>1,2)</sup>。メタルセラミックスシステムとは、合金製の支台歯フレームに陶材粉末を歯冠形態に築盛・焼成して補綴物が製作される。補綴物は口腔内の過酷な環境に長期にわたり継続的に装着されるため、合金中からの溶出物による金属アレルギーが問題視され、金属修復に代替する方法が模索されてきた。近年はCAD/CAMによる高精度な加工技術の進歩と金属アレルギーになるリスクの低減のため、メタルフリーレストレーションと呼ばれる金属を使用しないオールセラミックス補綴物が普及し始めてきた<sup>3-5)</sup>。なかでも加圧成型用陶材は、歯冠形態を模った鋳型に加熱軟化した陶材を圧入して成形され、支台歯フレームを必要としないため、陶材の高い透光性を活かした審美性の高い補綴物を製作することが可能である<sup>6,7)</sup>。しかしながら、この陶材は二ケイ酸リチウムガラスが主成分であり、機械的強度は曲げ強さ(2軸曲げ)400 MPa<sup>8,9)</sup>であるため、大白歯を含むロングスパンブリッジへの適用には強度不足である。

そこでジルコニアの特徴をいかした補綴物への利用が増加してきた<sup>10)</sup>。一般にジルコニアは曲げ強さ、破壊靱性、化学的安定性、生体適合性に優れた特性が知られているが、白色で透光性に乏しいなど補綴物としては審美性の面でまだ課題が残る。そのため従来の3Y-TZP型(3 mol%-Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystal)の歯科用ジルコニアは、単独歯(モノリシック)の補綴物として使用されることは少なく、クラウンやブリッジの支台歯フレームとして成形し、その上に前装用陶材が築盛・焼成されて仕上げられた<sup>11)</sup>。この前装用陶材の強度は曲げ強さ100 MPa程度であるため<sup>12)</sup>、強靱なジルコニア製フレームと組み合わせたとしても、適切な咬合調整がおこなわれなければ、過度な咀嚼やブラキシズムによって口腔内で陶材部が破折するトラブルを生じる可能性がある<sup>13-15)</sup>。そのため、特に審美的要求の高い前歯部に適用可能な高い透光性を有し、かつ高強度な製品が待ち望まれている。



本研究は、Tosoh 社から新しく発売されたジルコニア粉末 Zpex Smile® (Tosoh, Tokyo, Japan) を使用し、著者らが新しく開発した歯科切削加工用ジルコニア KZR-CAD Zirconia SHT (Yamakin, Osaka, Japan) と既製のジルコニア製品 KZR-CAD Zirconia T, および HT (Yamakin, Osaka, Japan) の機械的特性と光学的特性を評価した。さらに、透光性が高く前歯部の修復に優れた二ケイ酸リチウムガラスからなる加圧成型用陶材 IPS e.max press (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) の光学的特性について、比較評価を行った。

## 6.2. 実験方法

試料として KZR-CAD Zirconia SHT, HT および T (Yamakin, Osaka, Japan, 以下 SHT, HT, T と略す) と透光性に優れた加圧成型用陶材 IPS e.max press (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) の HT BL1 (高透明度) および LT BL1 (低透明度) を比較のために用意した。

機械的特性の評価として、曲げ強さ  $\sigma$ , ビッカース硬さ  $HV$  および破壊靱性値  $K_{Ic}$  を測定した。光学的特性の評価は、分光透過率曲線および可視光域 (380 nm~780 nm) の平均透過率を測定した。また、色度値  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $Y$  から透光性パラメーター  $TP$  とコントラスト比  $CP$  を算出した。

次に各種試験に用いる試験体の製作方法について述べる。曲げ強さ試験に用いるジルコニア試料は、焼結後の寸法が 4.0 mm × 20 mm × 1.4 mm, ビッカース硬さ試験および破壊靱性試験用のジルコニア試料は、同 10 mm × 10 mm × 1.0 mm, 光学的特性評価用のジルコニア試料は、同 10 mm × 10 mm, 厚み 0.5 mm, 1.0 mm, 1.5 mm, 2.0 mm となるように歯科用ミリング装置 (DWX-50; Roland DG, Shizuoka, Japan) により切り出した。試料は歯科用焼結炉 (KZR-Sinfur; Yamakin, Osaka, Japan) を用い、メーカー指定の焼成スケジュールで焼結した (図 1)。他方、加圧成型用陶材は、光学的特性評価用のジルコニア試料と同寸法となるように歯科用プレスファーマス (Programat EP600; Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) を用いて 920 °C でプレス成形した。試料はダイヤモンドホイールで平面研削し、ダイヤモンドペーストで両面を鏡面に仕上げた。

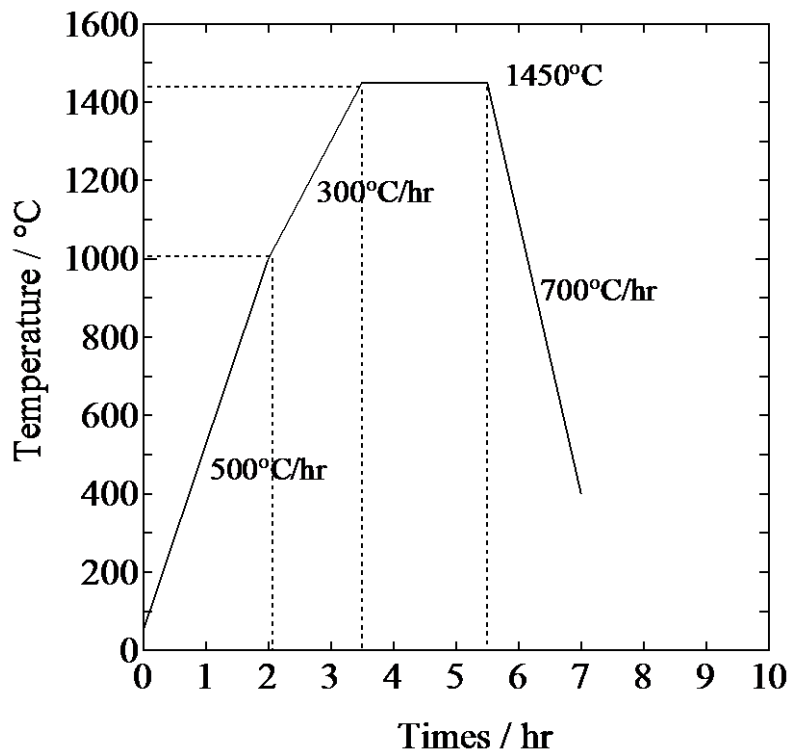


Fig. 1 The sintering schedule of zirconia.

焼結したジルコニア試料は、アルキメデス法により密度を測定し、蛍光 X 線分析 (XRF, RIX2000; Rigaku, Tokyo, Japan) により組成分析, X 線回折分析 (CuK $\alpha$ , 40 kV, 20 mA, XRD, Ultima IV; Rigaku, Tokyo, Japan) により結晶相の同定を行った。また、焼結体の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM, S-3500N; Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan) を用いて観察し、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS, Edax; Mahwah, NJ, USA) で組成分析した。

曲げ強さは、小型卓上試験機 (EZ-Graph; Shimadzu, Kyoto, Japan) を用い ISO 6872<sup>16)</sup> に準拠して 3 点曲げ試験をおこない  $\sigma$  を算出した。

ビッカース硬さ  $HV$  は、硬さ試験機 (HV-113; Mitutoyo, Kanagawa, Japan) を用い JIS R 1607<sup>17)</sup> に準拠して、ジルコニア試料にビッカース圧子を荷重 196 N, 負荷時間 15 sec の条件で圧入し、圧痕と亀裂を発生させ、その亀裂長さを測定した。試験は各試料に 5 か所ずつ圧入し、得られた測定値から ISO 6507-1<sup>18)</sup> に定められている次式 (1) を用いて算出した。

$$H = 0.1891 F / (2a)^2 \quad (1)$$

$F$ : 荷重 [N],  $2a$ : 圧痕の長さ [mm]

ビッカース硬さの算出後、破壊靱性値  $K_{Ic}$  を Niihara の次式 (2) を用いて算出した<sup>19)</sup>.

$$K_{Ic} = 0.203 (c/a)^{-3/2} H a^{1/2} \quad (2)$$

$a$ : 圧痕の長さの 1/2 [ $\mu\text{m}$ ],  $c$ : 亀裂の長さの 1/2 [ $\mu\text{m}$ ],  $H$ : ビッカース硬さ [ $HV$ ]

光学的特性は、積分球ユニットを取り付けた分光光度計 (V-550; Jasco, Tokyo, Japan) により、波長 300 nm~800 nm の分光透過率曲線を測定し、可視光域 (380 nm~780 nm) の平均透過率を求めた。また、分光色彩計 (SE2000; Nippondenshoku, Tokyo, Japan) を用いて、標準白板および黒板上で CIE 表色系の色度値  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $Y$  を測定した。色度値から透光性パラメーター  $TP$  およびコントラスト比  $CR$  を以下の計算式 (3), (4) より求めた。

$$TP = [(L_{B^*} - L_{W^*})^2 + (a_{B^*} - a_{W^*})^2 + (b_{B^*} - b_{W^*})^2]^{1/2} \quad (3)$$

$$CR = Y_B / Y_W \quad (4)$$

なお、添え字  $W$  は白板上、 $B$  は黒板上での測定値を表す。

### 6.3. 結果

焼結したジルコニア試料 (厚み 0.5 mm) の外観を図 2 に示した。SHT は試料下に描いた線が明瞭に視認でき、T および HT と比較して透光性が高いことが認められた。ジルコニア試料の組成分析と密度測定の結果を表 1 に示した。焼結した各試料の相対密度は、99.8 % 以上を示し残留気孔による透光性の低下は無いものと判断した。組成分析の結果から、T は  $Y_2O_3$  を 5.44 wt% 含み、焼結助剤として  $Al_2O_3$  を 0.26 wt% 含有している。HT も  $Y_2O_3$  は同程度の 6.00 wt% であるが、高透光性にするために  $Al_2O_3$  の含有量を 0.05 wt% に引き下げている。一方、新たに開発した SHT は、 $Al_2O_3$

の含有量が 0.06 wt%であるが、 $Y_2O_3$ の含有量が 10.06 wt%と T および HT と比べて 2 倍程度多いことが認められた。X 線回折分析の結果を図 3 に示した。T および HT は正方晶のみのピークが確認され、TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal) であることがわかる。SHT は正方晶と立方晶の共存が確認され PSZ (Partially Stabilized Zirconia) である。SHT の立方晶の割合は約 50 %と見積もられた。

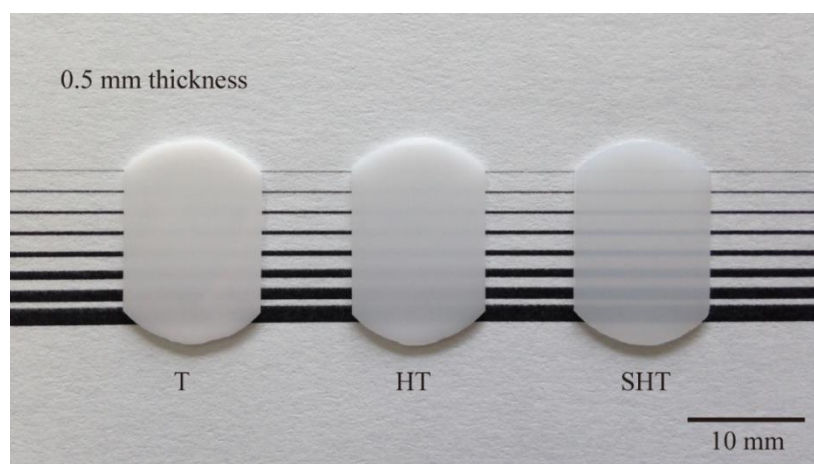


Fig. 2 The appearance photograph of zirconia samples.

Table 1 The zirconia samples used in this study.

Code	Composition [wt%] *				Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Relative density [%]
	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
T	94.2	5.44	0.26	0.03	6.061	99.9
HT	93.8	6.00	0.05	0.03	6.073	99.9
SHT	89.8	10.06	0.06	0.04	6.031	99.8

\*analysis value (XRF)

ジルコニア試料の SEM 像を図 4 に示した。各試料の平均粒子径をプランメトリック法により求めた<sup>20)</sup>。T は平均粒子径 0.5 μm, HT は同 0.5 μm, SHT は同 0.9 μm であった。T の SEM 像には一部濃い灰色の粒子が観察されるが、EDS 分析の結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることが認められた。他方、HT および SHT では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が少ないため同様な粒子は観察されなかった。

各ジルコニア試料の機械的特性（曲げ強さ，破壊靱性値，ビッカース硬さ）を図5に示した．Tは $\text{Al}_2\text{O}_3$ を0.26 wt%含有するTZPであるが，曲げ強さ $\sigma$ および破壊靱性値 $K_{Ic}$ は共に高い値を示し， $\sigma = 1280$  MPa， $K_{Ic} = 6.12$ であった．今回測定したジルコニア試料のなかで最も機械的特性に優れていた．HTは $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量を0.05 wt%に引き下げたTZPであるが， $\sigma$ および $K_{Ic}$ はTよりも若干低い値の $\sigma = 1080$  MPa， $K_{Ic} = 5.80$ を示し，機械的特性がわずかに低下した．他方，SHTは $\text{Y}_2\text{O}_3$ の含有量を10.06 wt%に引き上げたPSZであるが， $\sigma$ および $K_{Ic}$ はTおよびHTの半分近い値の $\sigma = 770$  MPa， $K_{Ic} = 3.77$ となるなど機械的特性は大きく低下した．ビッカース硬さ $HV$ は，各試料とも同程度の値を示した．しかし，ビッカース圧痕の観察像（図6）では，TとHTは圧痕からの亀裂（ラジアルクラック）以外に変化が見られなかったが，SHTは圧痕からの亀裂周囲に波紋上の変化が現れ，亀裂（ラテラルクラック）が試料内部の広い領域まで伝播していることが観察された．

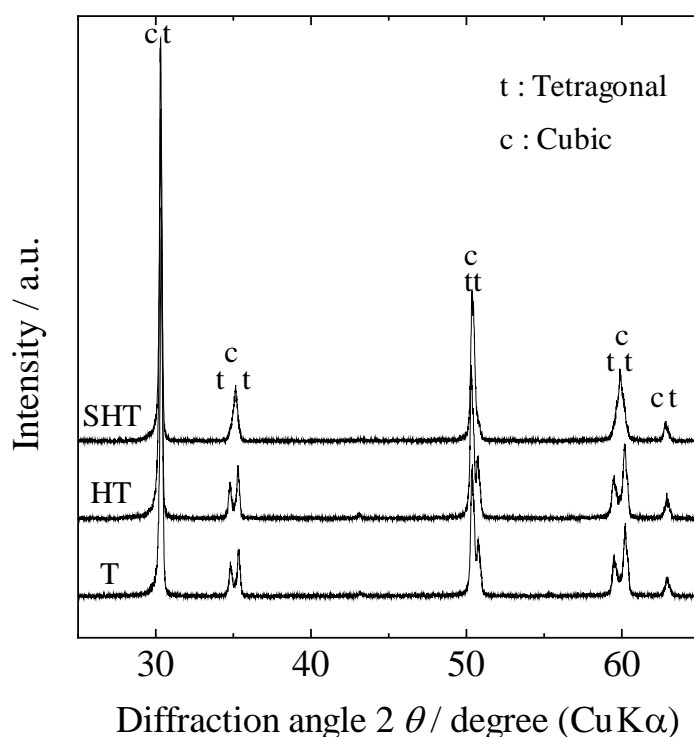


Fig. 3 XRD patterns of zirconia samples.

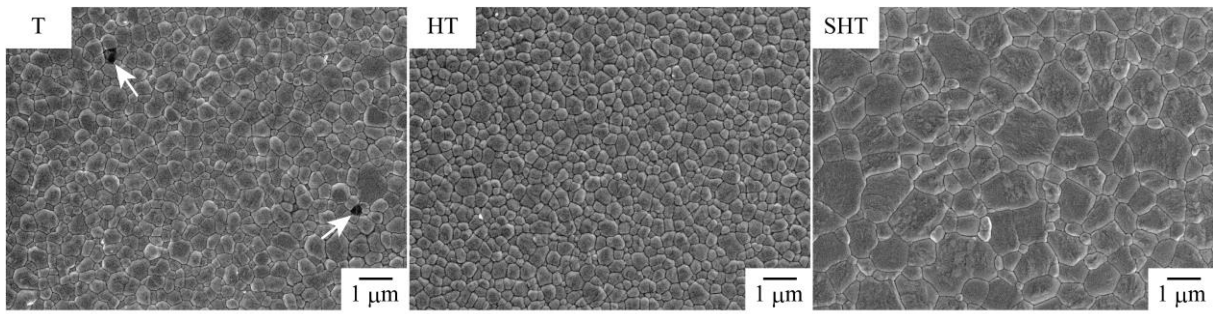


Fig. 4 SEM images of zirconia samples.

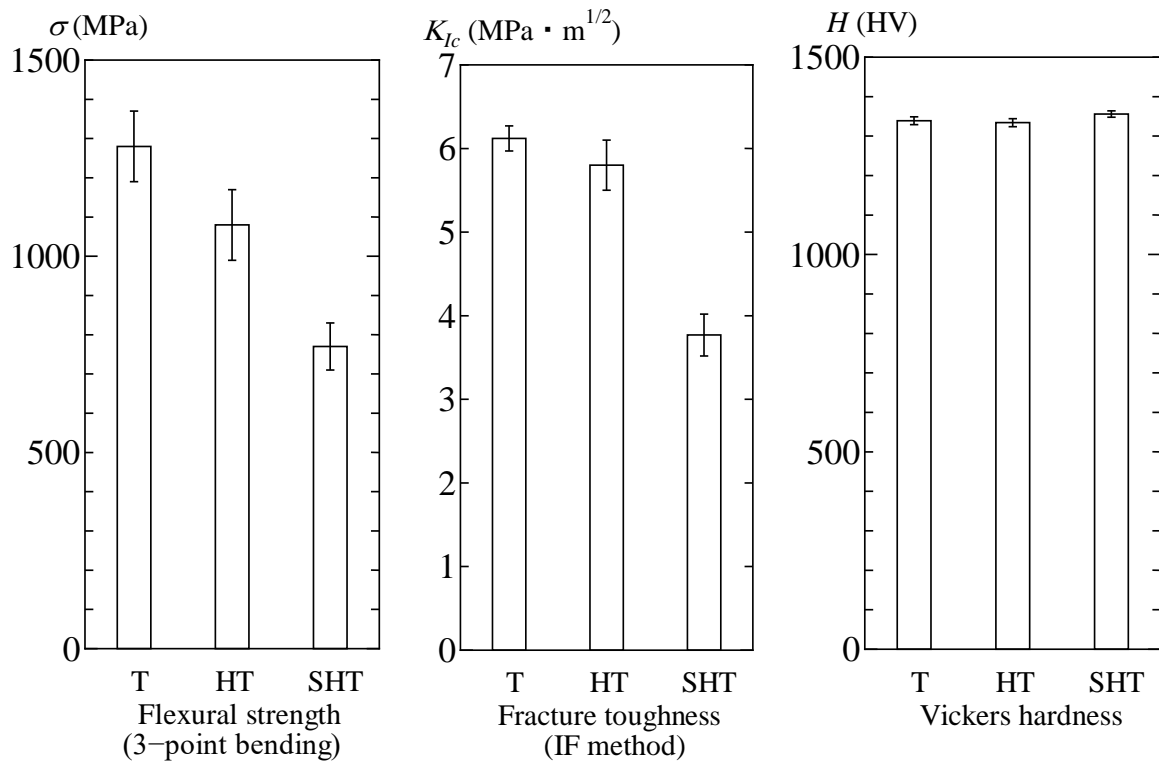


Fig. 5 Mechanical characteristic of zirconia samples.

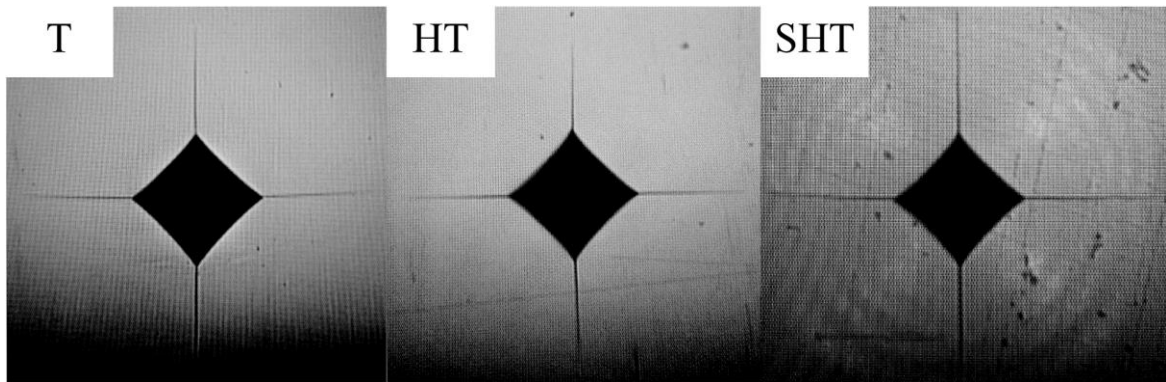


Fig. 6 Microscope images of indentation and crack.

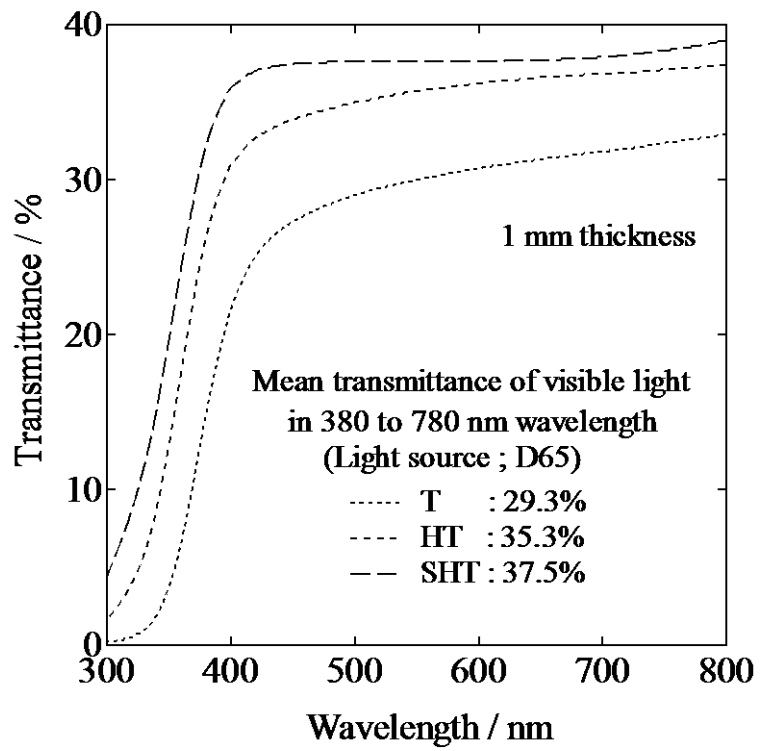


Fig. 7 Change in the spectral transmittance of zirconia samples at different wavelength.

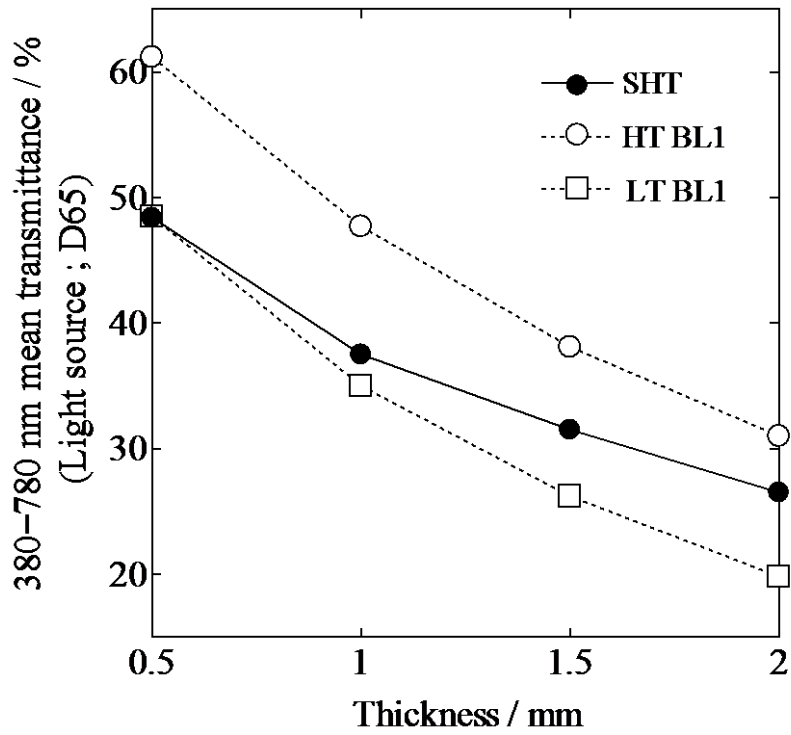


Fig. 8 Relations between thickness and 380 to 780 nm mean transmittance of SHT and IPS e.max press.

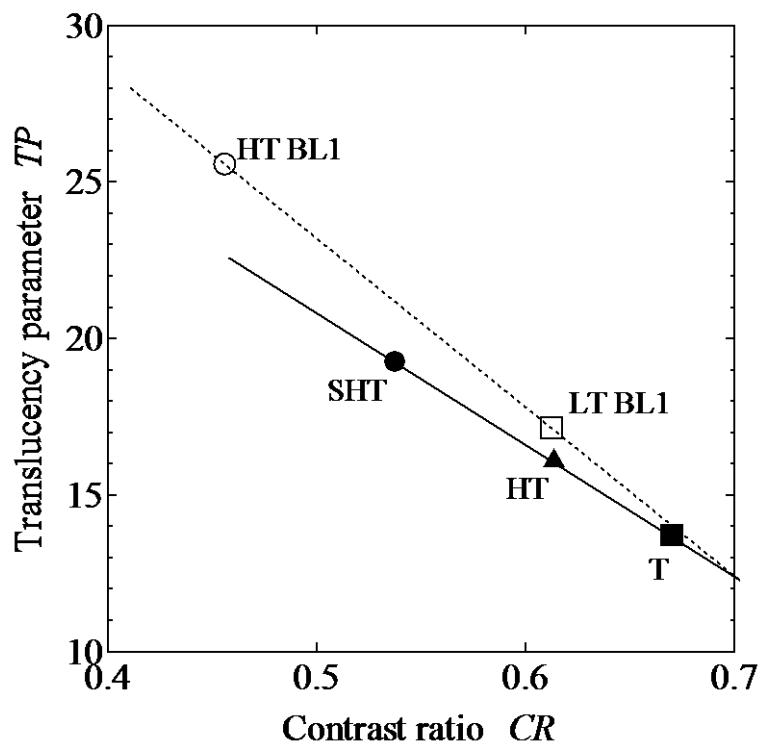


Fig. 9 Relations between contrast ratio and translucency parameter of zirconia and IPS e.max press samples.



図7に、試料厚み1 mmのジルコニア試料の透過率曲線と波長380 nm~780 nmの可視光域の平均透過率を図中に示した。平均透過率は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.26 wt%含むTが最も小さい29.3 %を示し、HTは35.3 %を示した。立方晶を約50 %含むSHTは、37.5 %と最も大きい値を示した。

ジルコニア試料のSHTと加圧成型用陶材IPS e.max pressのHT BL1およびLT BL1について、各試料厚みの平均透過率を図8に示した。試料厚み0.5 mmのとき、SHTとLT BL1は平均透過率が48 %を示し、HT BL1は61.2 %と高い値を示した。他方、厚み2 mmのとき、SHTは26.5 %を示し、HT BL1の31.0 %とLT BL1の19.8 %の中間の値を示した。試料厚みの変化に伴う平均透過率について、HT BL1およびLT BL1は試料厚みの増大とともに透過率が低下し、同様な傾きを示した。SHTはそれと比べて緩やかであった。

図9に、各試料の試料厚み0.5 mmにおける透光性パラメーターTPとコントラスト比CPの相関図を示した。TPは、ジルコニア試料では立方晶ジルコニアを有するSHTが最も大きい19.3を示し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量がSHTと同程度のHTは16.1を示し、SHTに比べ3.2ポイント小さい値であった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量が多いTは最も小さい13.7を示した。他方、二ケイ酸リチウムガラスを主成分とする加圧成型用陶材のHT BL1は、25.6と全試料中で最も大きい値を示し、LT BL1は17.1であった。コントラスト比は、HT BL1 < SHT < HT = LT BL1 < Tの順に大きくなり、その値は0.46, 0.54, 0.61, 0.67であった。透光性パラメーターとコントラスト比は逆相関の関係にあり、SHTはHT BL1とLT BL1の中間の値を示し、Tはコントラスト比が最も大きく不透明であった。

#### 6.4. 考察

新しく開発したSHTは、既製品のTと比較してアルミナ含有量が0.06 wt%に引き下げられている。アルミナは焼結助剤として添加され、機械的強度と耐水熱劣化特性の向上をもたらすが<sup>21)</sup>、その量が約0.25 wt%となると焼結後にジルコニアの粒界にアルミナが偏析(図4)して、ジルコニアとアルミナの屈折率差により光散乱を生じ透光性が低下する。SHTはアルミナ含有量が少なく、ジルコニアの粒界にアルミナが偏析しないため、光散乱を抑制することができ、透光性が改

善されたものと考えられる。

さらに、SHT はイットリアの含有量が 10.06 wt% と多く PSZ である。イットリアの含有量の増大は、正方晶ジルコニアの他に立方晶ジルコニアの生成を伴う。正方晶は一軸性異方体であるため結晶内での光散乱により透光性は低い、立方晶は光学的等方体で光散乱が少なく、透光性に優れていることが特徴である。

また、機械的特性では、SHT の曲げ強さおよび破壊靱性は T および HT と比較して半分程度に大きく低下した。これは、立方晶の共存により正方晶の割合が減少し、応力誘起相変態強化機構<sup>22, 23)</sup>の働きが弱まったためと考えられる。

ジルコニア試料と二ケイ酸リチウムガラスを主成分とする加圧成型用陶材の光学的特性の比較では、可視光域の平均透過率は HT BL1 が高い値を示したが、試料厚みに伴う透過率の変化が大きかった。一方、SHT はそれと比べて変化が緩やかであった。この点は、臨床における厚みの異なる複数歯のジルコニアフレームにおいて、透光性の変化を低減し、均質な色調の再現が可能となる。

透光性パラメーター  $TP$  とコントラスト比  $CP$  の比較では、ジルコニア試料と加圧成型用陶材試料の近似線の傾きは、ジルコニア試料のほうが緩やかで、背景色による透光性の影響が少ないことがわかった。すなわち、臨床において補綴物を支台歯に固定する際、肉薄部は支台歯の色調の影響を受けやすいが、ジルコニアは二ケイ酸リチウム陶材と比べて、その影響が少ないことがわかった。

## 6.5. 結言

KZR-CAD ジルコニア SHT は、機械的特性では既製品の T および HT より劣るものの、高い透光性を特徴としており、審美性が重視される前歯部への使用に適している。また、SHT は二ケイ酸リチウム陶材の HT BL1 および LT BL1 と比較しても、試料厚みの増大に伴う透光性の低下が少ないことが明らかとなった。この点は、臨床における厚みの異なる複数歯のジルコニアフレームにおいて強度は維持し透光性ならびに色調再現の向上に大きく貢献すると思われる。

## 参考文献

- 1) B. E. Pjetursson, I. Sailer, M. Zwahlen, C. H. Hammerle, “A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part I: single crowns”, *Clin. Oral Implant Res.*, **18**, 73-85 (2007).
- 2) I. Sailer, P. B. E. Pjetursson, M. Zwahlen, C. H. Hammerle, “A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part II: fixed dental prostheses”, *Clin. Oral Implant Res.*, **18**, 86-96 (2007).
- 3) P. Pissis, “Fabrication of a metal-free ceramic restoration utilizing the Monobloc technique”, *Pract. Periodontics Aesthet. Dent.*, **7**, 83-94 (1995).
- 4) A. F. Quintas, J. C. Dinato, M. A. Bottino, “Aesthetic posts and cores for metal-free restoration of endodontically treated teeth”, *Pract. Periodontics Aesthet. Dent.*, **12**, 875-884 (2000).
- 5) Virgílio Vilas Boas Fernandes Junior, Rogério de Lima Romeiro, Pedro Feitosa, João Maurício Ferraz da Silva, Gilberto Aprobato, “Association of custom-made zirconia abutments with emax crowns in implant rehabilitations: case report”, *Brazilian Dental Science*, **17**, 113-118 (2014).
- 6) J. K. Dong, H. Luthy, A. Wohlwend, P. Schärer, “Heat-pressed ceramics: technology and strength”, *Int. J. Prosthodont.*, **5**, 9-16 (1992).
- 7) P. C. Guess, C. F. Stappert, J. R. Strub, “Preliminary clinical results of a prospective study of IPS e.max Press- and Cerec ProCAD- partial coverage crowns” *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, **116**, 493-500 (2006).
- 8) G. Tysowsky, “The science behind lithium disilicate: today’s surprisingly versatile, esthetic & durable metal-free alternative”, *Oral Health J.*, **3**, 93-97 (2009).
- 9) Ivoclar Vivadent, “IPS e.max Lithium Disilicate: The Future of All-Ceramic Dentistry- Material Science, Practical Applications, Keys to Success”, Amherst NY Ivoclar Vivadent, 1-15 (2009).
- 10) T. Miyazaki, T. Nakamura, H. Matsumura, S. Ban, T. Kobayashi, “Current status of zirconia restoration”, *J. Prosthodont. Res.*, **57**, 236-261 (2013).

- 11) K. J. Anusavice, *Dental ceramics, In: Phillips' Science of Dental Materials, 12<sup>th</sup>*, ed. K. J. Anusavice ed. Saunders, 655-720 (2003).
- 12) S. Ban, H. Sato, D. Yamashita, "Microstructure and mechanical properties of recent dental porcelains", *Archives of Bioceramics Research*, **6**, 58-61 (2006).
- 13) M. N. Aboushelib, N. D. Jager, C. J. Kleverlaan, A. J. Feilzer, "Micro tensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations", *Dent. Mater.*, **21**, 984-991 (2005).
- 14) H. M. Ashkanani, A. J. Raigrodski, B. D. Flinn, H. Heindl, L. A. Mancl, "Flexural and shear strengths of ZrO<sub>2</sub> and a high-noble alloy bonded to their corresponding porcelains", *J. Prosthet. Dent.*, 274-284 (2008).
- 15) B. Al-Amleh, K. Lyons, M. Swain, "Clinical trials in zirconia: a systematic review", *J. Oral Rehabil.*, **37**, 641-652 (2010).
- 16) ISO 6872: 2015---Dentistry – Ceramic materials.
- 17) JIS R 1607: 2015---Testing methods for fracture toughness of fine ceramics at room temperature.
- 18) ISO 6507-1: 2005---Metallic materials -- Vickers hardness test -- Part 1: Test method.
- 19) K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman, "Evaluation of K<sub>Ic</sub> of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent rations", *J. Mater. Sci. Lett.*, **1**, 13-16 (1982).
- 20) Z. Jeffries, "Grain Size Determination and Standardization", *Chem. Met. Engrs.*, **16**, 503-504 (1917).
- 21) H. Fujisaki, K. Kawamura, K. Imai, "Zirconia powder for translucent dental zirconia: Zpex", *Tosoh research & technology review*, **56**, 57-61 (2012).
- 22) T. K. Gupta, F. F. Lange, J. H. Bechtold, "Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase", *J. Mater. Sci.*, **13**, 1464-1470 (1978).
- 23) M. V. Swain, L. R. F. Rose, "Strength limitations of transformation-toughened zirconia alloys", *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 511-518 (1986).

## 第7章 本研究成果の実用化——切削加工用ジルコニアセラミックス材料の製品化

### 7.1. 緒言

日本において、歯科用ジルコニアは2005年に薬事認証された。当初、歯科関係者の間では金属と同等の強度をもつセラミックスとして「白い金属」と呼ばれ、工業用途として実績のあった正方晶のみで構成された3Y-TZP系ジルコニアが主流であった。この3Y-TZP系ジルコニアは、強度は高いが透光性が劣るため、補綴物の表面にジルコニア用陶材を前装する必要があった。前装陶材は、前章でも述べたようにガラスが主成分であるため、高強度のジルコニアフレームを使用しても、不適切な咬合調整や歯ぎしりなどにより陶材部の破折が問題視され、ジルコニアフレームの隣接面のサポート形状が工夫されている<sup>1-4)</sup>。近年は歯科技工士の減少や高齢化にともない、陶材を築盛する高度なテクニックを必要とされる技工操作が敬遠され、陶材を前装する必要のないさらに透光性の増したジルコニアが開発された。これは審美性の要求が前歯部ほど高くない臼歯部でフルジルコニアクラウンが適用されるようになり、この10年で大きく進化と発展を遂げた。この歯科用ジルコニアの発展は、歯科用CAD/CAMシステムと共に成し得たといっても過言ではない<sup>5,6)</sup>。歯科では、ジルコニアの加工物はすべてオーダーメイドであり、完全焼結後では硬く加工が困難なため、半焼結の状態で作成される。これは歯科特有で焼結時の収縮率を考慮した精密な加工が可能なCAD/CAMシステムなしでは成し得なかった。今日では、陶材を前装しなくとも前歯部に適用できる強度と耐久性に加え、審美性を兼ね備えたフルジルコニアクラウンが求められている。

ジルコニアは優れた化学的耐久性を示すが、水分の存在下では体温程度の低温でも相変態（正方晶→単斜晶）が進行することが報告されており<sup>7-10)</sup>、口腔内のように水分の存在下での劣化が危惧される。

本研究は、Tosoh社から新しく発売されたジルコニア粉末Zpex Smileを使用し、前歯部に適用可能な審美性の高い切削加工用ジルコニアの実用化を検討するにあたり、課題となる水熱劣化特性について評価した。

## 7.2. 実験方法

試料として新たに開発した KZR-CAD Zirconia SHT と既製品の HT, T (いずれも Yamakin, 以下 SHT, HT, T と略す) の 3 種類の半焼結ジルコニアディスクを用意した.

水熱劣化特性評価用の試料は, 4 mm × 20 mm × 1.2 mm となるように, 歯科用ミリング装置 (DWX-50; Roland DG, Shizuoka, Japan) により切り出した. 試料は歯科用焼結炉 (KZR-Sinfur; Yamakin, Osaka, Japan) を用い, メーカー指定の焼成スケジュールで焼結した (図 1). 焼結試料は, ダイヤモンドホイールで平面研削し, ダイヤモンドペーストで両面を鏡面に仕上げた.

水熱処理は, オートクレーブ装置 (SM310; Yamato Scientific, Tokyo, Japan) を用いて, 134 °C, 水蒸気圧 0.2 MPa で 5 時間 (37 °C の水中で 15 年~20 年相当), および 30 時間 (同 90 年~120 年相当) 保持した<sup>11,12)</sup>. 水熱処理した試料は, 小型卓上試験機 (EZ-Graph; Shimadzu, Kyoto, Japan) で ISO 6872: 2015 「Dentistry - Ceramic materials」<sup>13)</sup> に準拠し, 3 点曲げ強さ試験をおこなった. また, ビッカース硬さ試験 (HV-113; Mitutoyo, Kanagawa, Japan) をおこない, その圧痕まわりの組織を SEM 観察した. 水熱処理に伴う結晶相変態の有無を調べるため, X 線回折 (CuK $\alpha$ , 40 kV, 20 mA, XRD, Ultima IV; Rigaku, Tokyo, Japan) により測定し, Garvie-Nicholson の式 (1)<sup>14)</sup> に従って単斜晶率  $f_m$  を算出した.

$$f_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(101) + I_c(111)} \times 100 \quad (1)$$

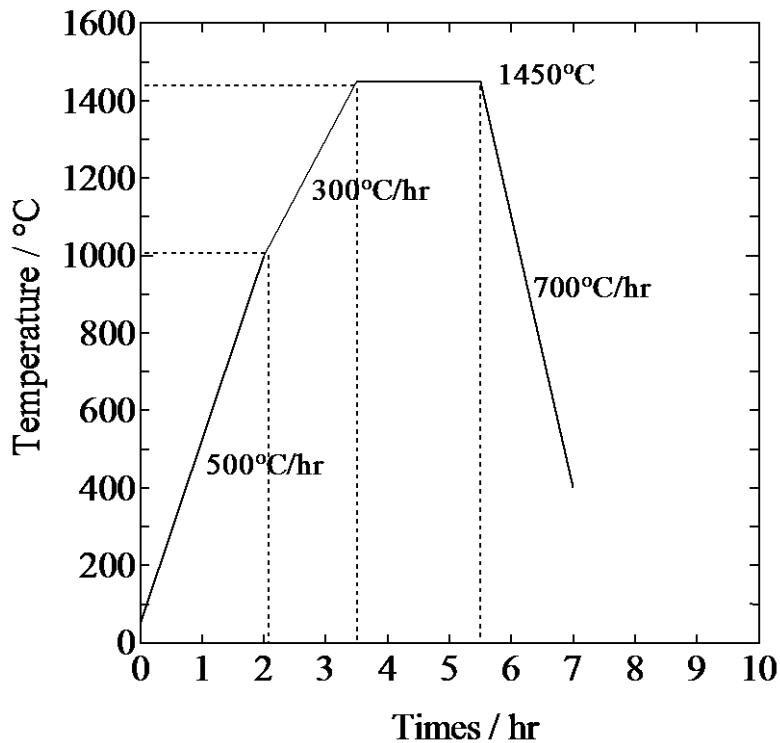


Fig. 1 The sintering schedule of zirconia.

### 7.3. 結果および考察

図 2 に水熱処理した各ジルコニアの 3 点曲げ強さを示した。T が最も高い値を示し、その値は 1200 MPa 以上であった。HT はやや低く約 1000 MPa を示し、SHT は約 700 MPa 程度であった。水熱処理の時間による曲げ強さの変化は、僅かに強度の変化がみられたものの、その差は小さくいずれのジルコニアについても有意差は認められなかった。

図 3 に各ジルコニアのビッカース硬さを示した。T および SHT において、水熱処理の時間による硬さの有意な変化は認められなかったが、HT は 30 時間の処理をおこなったものは、ビッカース圧子の圧入時に表層破壊が生じ、硬さの測定ができなかった (図 4)。HT は 3Y-TZP 系のジルコニアであるが、透光性を上げるために同じ 3Y-TZP 系の T よりも焼結助剤として添加されるアルミナの含有量を減らして、光散乱を抑制したジルコニアである。アルミナの添加は、水熱劣化の抑制効果が知られており<sup>15)</sup>、アルミナの含有量が少ない HT は、30 時間の水熱処理で表層破壊が認められた。一方、SHT は PSZ 系のジルコニアで、安定な結晶構造である立方晶が存在するため、T や HT よりも安定であり、水熱劣化特性に優れていると考えられる。

水熱処理した各ジルコニアの表面組織を SEM 観察した結果を図 5 に示した。いずれのジルコニアにおいても、水熱処理による組成の変化は観察されなかった。水熱処理した各ジルコニアは、X 線回折により単斜晶率を求め、表 1 に示した。未処理と 5 時間処理した各ジルコニアの単斜晶率は、いずれも 0 %であった。30 時間の処理により、T で 3.6 %、HT で 11.6 %の単斜晶が確認されたが、SHT は単斜晶が確認できなかった。前述の通り、HT は T と比べアルミナの含有量が少ないため、水熱処理により容易に単斜晶へ相変態したものと考えられる。SHT は、T や HT よりも安定化剤としての  $Y_2O_3$  の割合が多い PSZ 系のジルコニアであり、正方晶と立方晶の共晶である。そのため単斜晶へ相変態する正方晶の割合が少なくなるとともに、応力誘起相変態が起こる際の体積膨張による応力あるいはひずみの伝播を立方晶により抑制されることで、SHT は正方晶から単斜晶への相変態が起こりにくくなり、単斜晶が認められなかったと考えられる。

Table 1 Monoclinic crystal ratio of hydrothermal treated zirconia. [%]

Code	Hydrothermal treatment time [hr]		
	0	5	30
T	0	0	3.6
HT	0	0	11.6
SHT	0	0	0



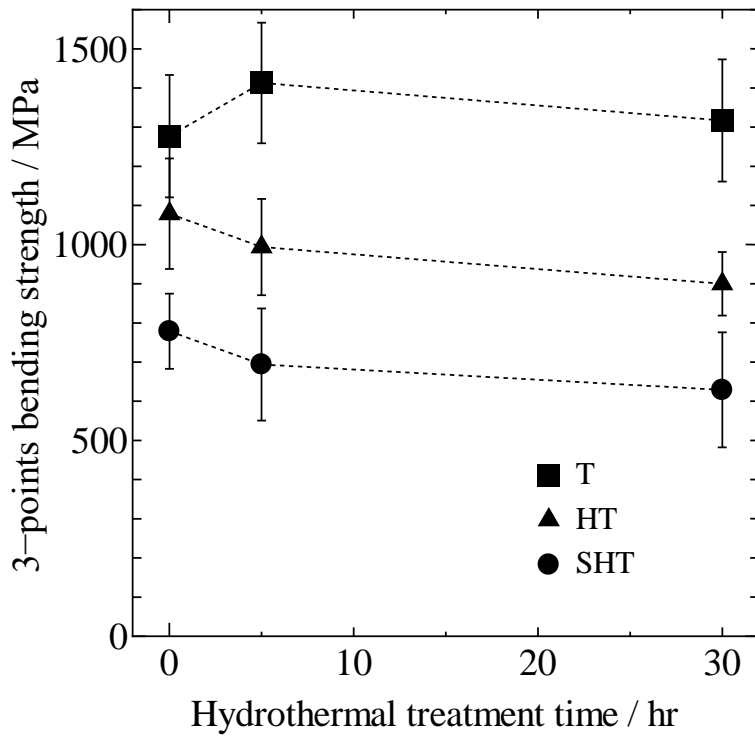


Fig. 2 Three points bending strength of hydrothermal treated zirconia.

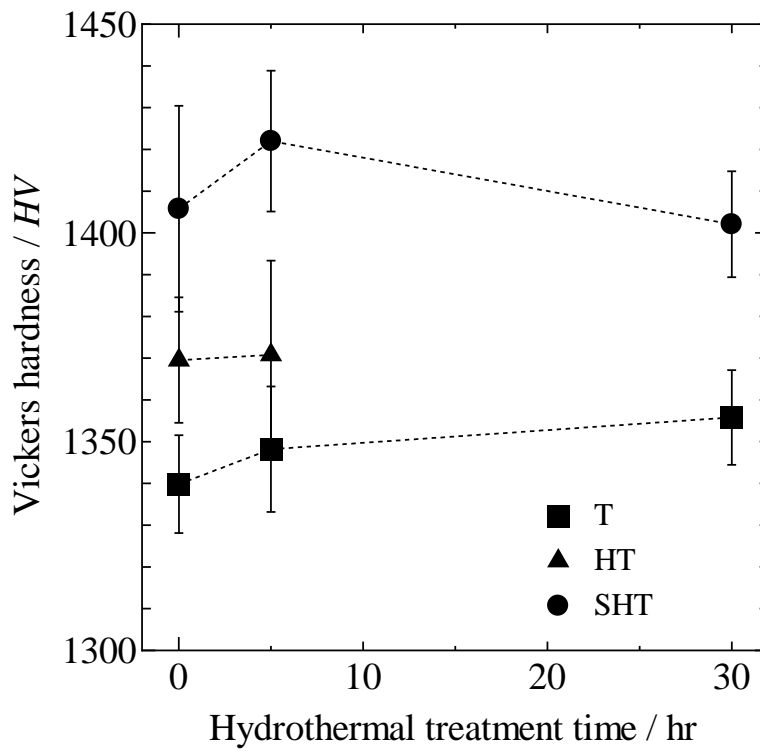


Fig. 3 Vickers hardness of hydrothermal treated zirconia.

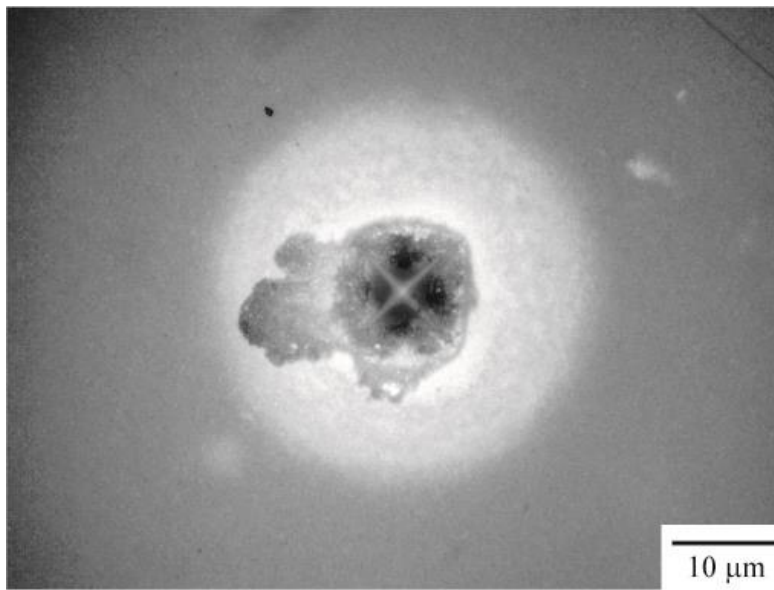


Fig. 4 Outer layer destruction around the Vickers indentation of hydrothermal treated zirconia.

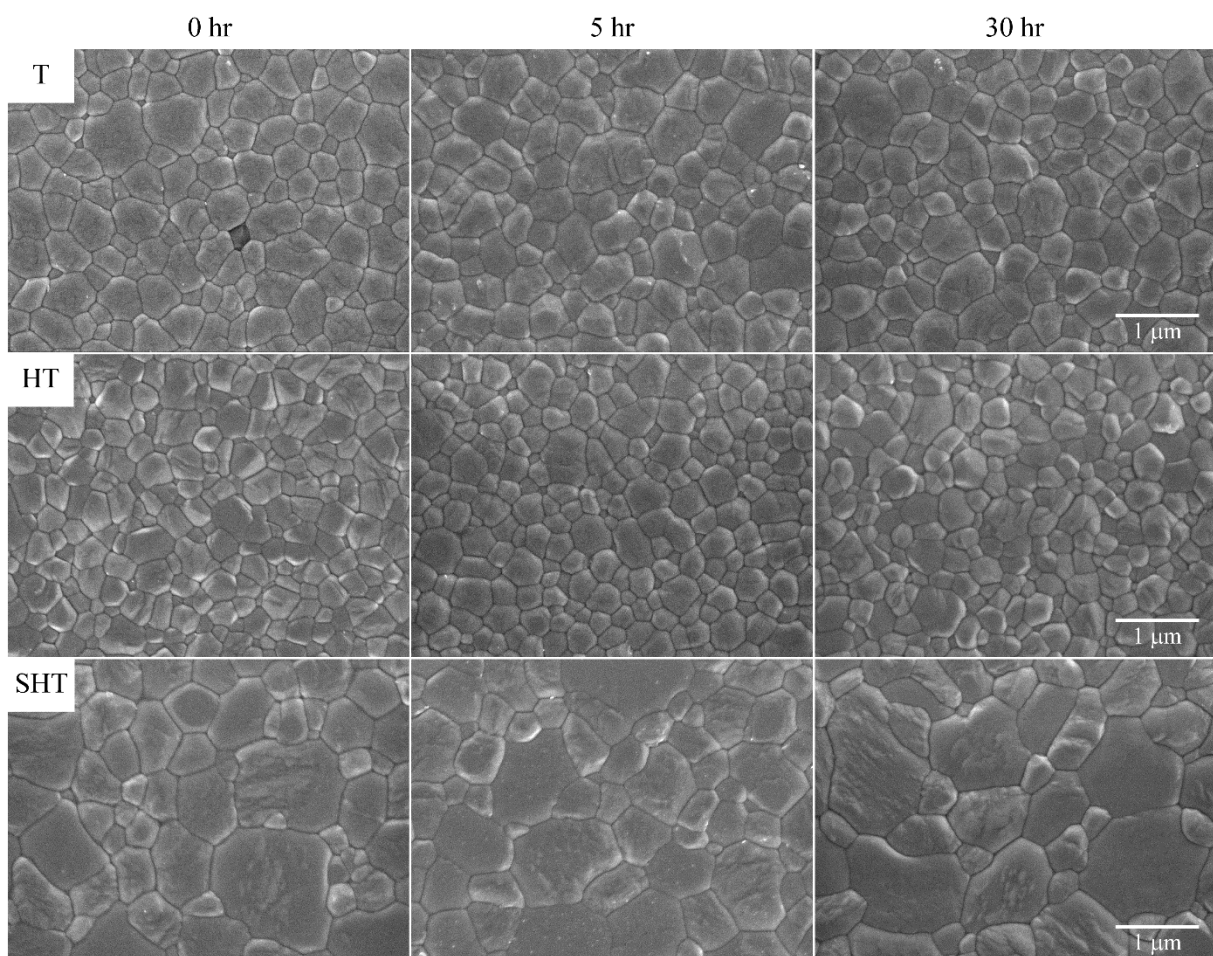


Fig. 5 Change of the particle diameter of each hydrothermal treated zirconia.

#### 7.4. 結言

ジルコニアの水熱処理における国際標準規格として、ISO 13356:2008「外科用インプラント—イットリア安定正方ジルコニア (Y-TZP) セラミックス材料」を参照すると、この規格は体内埋め込み用のジルコニアセラミックス素材に関する国際標準規格であり、歯科用ではないが歯科用途の規格がないため、この規格を参考にして水熱劣化について検討されることが多い。ISO 13356:2008 では、単斜晶率の許容範囲が 134 °C、水蒸気圧 0.2 MPa で 5 時間保持後において 25 % 以下と規定されている。

本研究の結果では、いずれのジルコニアも 30 時間の保持において単斜晶率が 25 % 以下であった。以上の結果から、37 °C の水中で 90 年～120 年に相当する時間の水熱処理をおこなっても、顕著な単斜晶率の増加はみられず、実用における十分な耐水熱特性が確認された。

参考文献

- 1) A. D. Bona, J.R. Kelly, “The clinical success of all-ceramic restorations”, *J. Am. Dent. Assoc.*, **139**(Suppl4), 8S-13S (2008).
- 2) I. Sailer, A. Feher, F. Filser, L. J. Gauckler, H. Luthy, C. H. Hammerle, “Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures”, *Int. J. Prosthodont.*, **20**, 383-388 (2007).
- 3) F. Komine, J. R. Strub, H. Matsumura, “Bonding between layering materials and zirconia frameworks”, *Jpn. Dent. Sci. Rev.*, **48**, 153-161 (2012).
- 4) P. V. Steyem, P. Carlson, K. Nilner, “All-ceramic fixed partial dentures designed according to the DC-Zirkon technique, A 2-year clinical study”, *J. Oral Rehabil.*, **32**(3), 180-187 (2005).
- 5) T. Miyazaki, T. Nakamura, H. Matsumura, S. Ban, T. Kobayashi, “Current Status of zirconia restoration”, *J. Prosthodont. Res.*, **57**(4), 236-261 (2013).
- 6) F. Komine, M. B. Blatz, H. Matsumura, “Current status of zirconia-based fixed restorations”, *J. Oral Sci.*, **52**, 531-539 (2010).
- 7) J. Chevalier, B. Cales, J. M. Drouin, “Low-temperature aging of Y-TZP ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2150-2154 (1999).
- 8) 伴 清治, “ジルコニア系材料の種類と特性”, 宮崎 隆, 三浦宏之, 木村健二 編, *歯科技工別冊 設計操作臨床ジルコニアレストレーション*, 東京, 医歯薬出版, 22-37 (2010).
- 9) C. L. Maria, S. S. Susanne, A. Patrick, J. Mare, H. W. Anselm, “Low-temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic”, *Acta. Biomater.*, **7**, 858-865 (2011).
- 10) I. Yamashita, K. Tsukuma, “Phase Separation and Hydrothermal Degradation of 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Ceramics”, *J. Ceram. Soc. J.*, **113**(8), 530-533 (2005).
- 11) J. Chevalier, J. M. Drouin, B. Cales, “Low temperature ageing behavior of zirconia hip joint heads”, *Bioceramics*, **10**, 135-137 (1997).
- 12) J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville, “Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **37**, 1-32 (2007).

- 13) ISO 6872: 2015, Dentistry – Ceramic materials.
- 14) R. C. Garvie, P. S. Nicholson, “Phase Analysis in Zirconia Systems”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(6), 303-305 (1972).
- 15) H. Fujisaki, K. Kawamura, K. Imai, “Zirconia powder for translucent dental zirconia: Zpex”, *Tosoh research & technology review*, **56**, 57-61 (2012).

## 第8章 総括

歯科修復材料として実用化されている歯科用セラミックスには、リューサイト質ガラスセラミックスの粉末からなる歯科用陶材とジルコニアを主成分とする歯科切削加工用セラミックスがある。

歯科用陶材粉末は、合金製の支台歯フレーム上に歯冠形態に築盛されたのち、電気炉内で焼付けられ製作される修復用材料である。陶材は合金と比べ熱膨張率が低いため、熱膨張率の不一致によるクラックの発生を抑制することが要件となる。陶材の高熱膨張化にはリューサイト結晶の析出が有効である。また、陶材は構成するガラスマトリックスとリューサイトの屈折率が近いため透明性に優れており、顔料や乳濁材による着色の自由度が高い。これらの陶材の熱的、機械的、光学的特徴について第2章から第4章で詳細に述べ、その研究成果により実用化された製品について第5章にまとめた。

切削加工用ジルコニアセラミックスは、CAD/CAMなどのデジタル技工技術によって修復物を製作する方法に対応した新しい歯科材料である。一般にジルコニアは曲げ強さ、破壊靱性、化学的安定性、生体適合性に優れた特性が知られているが、白色で透光性に乏しいなど補綴物としては審美性の面でまだ課題が残る。そのため従来の3Y-TZP型の歯科用ジルコニアは、モノリシックの補綴物として使用されることは少なく、クラウンやブリッジの支台歯フレームとして成形し、その上に前装用陶材が築盛・焼成されて仕上げられた。この前装用陶材の強度は曲げ強さ100 MPa程度であるため、強靱なジルコニア製フレームと組み合わせたとしても、適切な咬合調整がおこなわれなければ、過度な咀嚼や歯ぎしりによって口腔内で陶材部が破折するトラブルを生じる可能性がある。そのため、特に審美的要求の高い前歯部に適用可能な高い透光性を有し、かつ高強度な製品が待ち望まれている。Tosoh社より新たに発売されたジルコニア原料粉末を用いて開発した歯科切削加工用ジルコニアと既製陶材の諸物性の比較を第6章で述べ、その研究成果により実用化された製品について第7章にまとめた。

## 第1章 序論

歯科用セラミックス材料の背景について述べ、それらの特徴、問題点を整理、検討し、歯科理工学的な機能向上の意義を明らかにしている。本研究の位置付けをさらに明確にするために、これまでなされてきた基礎研究の歴史、現在の研究状況、ならびに将来の展望などについて言及した。

## 第2章 歯科用陶材の熱安定性におよぼす乳濁材の効果

陶材は天然歯のエナメル質部のオパール効果や象牙質部の不透明感などの審美性の再現を目的に、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ あるいは $TiO_2$ などの乳濁材の添加混合が行われている。本章では、乳濁材の混合がガラス粉末の結晶化熱処理によってリューサイトの生成をとまなう陶材化におよぼす影響を調べるため、リューサイトの生成とサニディン $[(K, Na)AlSi_3O_8]$ への転移、ならびに陶材の熱膨張係数と透明度について検討した。その結果、乳濁材としての $ZrO_2$ 粉末を1 wt%混合することにより、リューサイトのサニディンへの転移を抑制し、要件である熱膨張係数と透明性について広い温度範囲で熱的に優れた安定性を示す実用陶材を作製できることを見出した。すなわち、 $ZrO_2$ の効果は陶材中の非晶質マトリックスに分散した $ZrO_2$ 微粒子が（リューサイト + 非晶質）→（サニディン + 非晶質）の転移反応を抑制したものと結論できた。また、 $ZrO_2$ の添加量を増大すると同抑制効果はさらに向上することが認められたが、乳濁度が大きすぎるため実用性には乏しかった。

## 第3章 歯科用陶材の焼成温度と焼成収縮に与える粒度分布の影響

歯冠修復物の最も重要なことは支台歯との適合、すなわち歯肉縁辺部（マージン）の封止であり、陶材粉末成形体の焼成収縮率が要件となる。これは陶材を構成する粉体組成、結晶性、粉末の充填性（粒度分布）および焼成スケジュールなどが因子であり、これらは術者の技術で解決できるものではないと考えられる。本章では、高性能マージン陶材の開発を目的に、粒度分布が異なる陶材粉末を調製し、その粒度設計が焼成温度、焼成収縮に与える影響を詳細に調べた。その結果、陶材の焼成収縮は微粒子粉末を混合することによって大幅に抑制できることを見出した。

すなわち、添加・混合する微粒子粉末について、その平均粒子径 ( $D_s$ ) は基本となる陶材の平均粒子径 ( $D_L$ ) との比 ( $D_L/D_s$ ) が大きいほど焼成収縮が減少することが明らかとなった。

#### 第4章 歯科用陶材の銀による着色とセリウムによる抑制

歯科治療で歯の修復に用いられる金属焼付用陶材は、天然歯の色調再現性に優れた材料であることが知られている。しかしながら、支台歯フレームとなる合金製歯冠は銀を含むことが多く、それらで製作された修復物は、陶材部が黄色く変色し、修復物としての審美性が損なわれる。この黄変現象は、陶材の焼成（熔着）過程で銀成分が陶材内部へ熱拡散して銀コロイドが生成したために起こると考えられた。

黄変現象の主な原因である銀コロイドの生成と銀と接触している陶材境界面のナトリウム成分の濃縮の関係について明らかにするため、陶材の主なガラス組成から黄変現象に関与している  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{CeO}_2$  の割合を変化させたガラスを調製し、各ガラスにおける銀の熱拡散と黄変の度合いについて詳細に調べた。その結果、銀の熱拡散はガラス転移温度と深い関係があり、転移温度の上昇とともに黄変が抑制された。さらに、ガラス組成の  $\text{CeO}_2$  の増加は、転移温度を上昇させるだけでなく、陶材の熱膨張係数や焼成温度などの諸物性の変化を最小限に抑えることができ、黄変の抑制に有用であることが認められた。

#### 第5章 本研究成果の実用化——歯科用陶材の製品化

第2章から第4章の成果をもとに実用化した歯科用陶材の作製方法について詳細に述べ、歯科理工学的な諸物性の評価ならびに臨床での使用を踏まえた技工的な評価について述べるとともに、本研究の主なテーマであるセラミックス歯科材料の審美性向上に関してまとめた。

#### 第6章 歯科切削加工用ジルコニアセラミックスの光学的特性

Tosoh 社から新しく発売されたジルコニア粉末 Zpex Smile を使用し、著者らが新しく開発した歯科切削加工用ジルコニア KZR-CAD Zirconia SHT と既製のジルコニア製品 KZR-CAD Zirconia T,



および HT の機械的特性と光学的特性を評価した。さらに、透光性が高く前歯部の修復に優れた二ケイ酸リチウムガラスからなる加圧成型用陶材 IPS e.max press の光学的特性について、比較評価を行った。その結果、KZR-CAD ジルコニア SHT は、機械的特性では既製品の T および HT より劣るものの、高い透光性を特徴としており、審美性が重視される前歯部への使用に適している。また、SHT は二ケイ酸リチウム陶材の HT BL1 および LT BL1 と比較しても、試料厚みの増大に伴う透光性の低下が少ないことが明らかとなった。この点は、臨床における厚みの異なる複数歯のジルコニアフレームにおいて強度は維持し透光性ならびに色調再現の向上に大きく貢献すると思われる。

## 第 7 章 本研究成果の実用化——切削加工用ジルコニアセラミックス材料の製品化

第 6 章の成果をもとに実用化した歯科切削加工用ジルコニアセラミックス材料の歯科理工学的な諸物性の評価ならびに臨床での使用を踏まえた技工的な評価について述べるとともに、本研究の主なテーマであるセラミックス歯科材料の審美性向上に関してまとめた。

## 研究業績

(論文)

- 1) 田中秀和, 友重竜一, 今村喜八郎, 千葉 昂, 加藤昭夫, “燃焼合成と爆発衝撃エネルギーを用いた Ti-Al-C 系複合材の作製とその機械的及び熱的性質”, *J. Ceram. Soc. Jan.*, **106**, 676-81 (1998).
- 2) 田中秀和, 友重竜一, 加藤昭夫, 今村喜八郎, 千葉 昂, “自己伝播高温合成/爆発衝撃固化法による TiC/Ti<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>C<sub>2</sub>/TiAl 系傾斜組成材料の作製”, *J. Jpn. Explos. Soc.*, **59**, 153-59 (1998).
- 3) R. Tomoshige, H. Tanaka, A. Kato, K. Imamura, A. Chiba, “Application of Explosive Shock Compaction to Functionally Graded Materials Produced by SHS Reaction”, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **8**(4), (1999).
- 4) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 山本裕久, 安楽照男, 大田陸夫, “新しい陶材ゼオセライトの開発と臨床 貴金属メーカーの挑戦 Part 1 メタルの現状, 陶材の製法, 粉体物性および熱膨張特性”, *Quintessence Dent. Technol.*, **25**, 42-48 (2000).
- 5) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 山本裕久, 安楽照男, 大田陸夫, “新しい陶材ゼオセライトの開発と臨床 貴金属メーカーの挑戦 Part 2 光学的特性, 機械的および接着強さ, 溶解性”, *Quintessence Dent. Technol.*, **25**, 934-946 (2000).
- 6) 田中秀和, 山添正稔, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “金属焼付用陶材の銀による黄変とセリウムによる抑制”, *日本歯科技工学会雑誌*, **22**, 81-85 (2001).
- 7) 山添正稔, 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “金属焼付用陶材の蛍光特性”, *日本歯科技工学会雑誌*, **22**, 86-89 (2001).
- 8) 山添正稔, 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “金属焼付用陶材の機械的性質と焼付強さ”, *日本歯科技工学会雑誌*, **22**, 90-94 (2001).
- 9) 田中秀和, 野口美奈子, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “金属焼付用マージン陶材の開発I.陶材の焼成温度と収縮に与える粒度分布の影響”, *日本歯科技工学会雑誌*, **23**, 81-87 (2002).
- 10) H. Tanaka, M. Yamazoe, T. Hoshikawa, H. Yamamoto, T. Anraku, A. Kato, “Inhibition of silver-

- yellowish coloration on the dental ceramics by cerium oxide”, *Proceedings of The 18th International Japan-Korea Seminar on Ceramics*, 632-636 (2001).
- 11) 野口美奈子, 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “市販金属焼付用陶材の色調と色調調製用陶材の開発”, *日本歯科技工学会雑誌*, **24**, 96-101 (2003).
  - 12) 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “市販金属焼付用マージン陶材における歯科理工学的諸性質の比較検討”, *日本歯科技工学会雑誌*, **24**, 102-109 (2003).
  - 13) R. Tomoshige, K. Matsuo, H. Tanaka, A. Kato, “Effect of alkali element on yellowish coloration in dental porcelain”, *Proceedings of The 21th International Korea-Japan Seminar on Ceramics*, (2004).
  - 14) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 清水 悟, 山本裕久, 安楽照男, “低融性歯科用リユースサイト質陶材 (ガラスセラミックス) の開発—熱膨張係数と透明度の安定性—”, *歯科材料・器械*, **25**, 479-487 (2006).
  - 15) H. Tanaka, M. Yamazoe, T. Hoshikawa, H. Yamamoto, T. Anraku, R. Tomoshige, “Inhibition effect of the cerium element on yellowish coloration by silver in dental porcelain”, *Proceedings of The 23rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics*, (2006).
  - 16) R. Tomoshige, H. Tanaka, “Thermal properties of various Ti-Al-C composites prepared by hot shock compaction utilizing combustion synthesis”, *Archives of metallurgy and materials*, **59** 1575-1578 (2014).
  - 17) H. Tanaka, T. Maeda, M. Yamazoe, T. Anraku, R. Tomoshige, “Inhibition of silver-yellowish coloration on leucite glass-ceramics using cerium oxide”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125** (2017).
  - 18) H. Tanaka, T. Maeda, T. Morimoto, M. Yamazoe, “Optical characteristic evaluation of the high translucency zirconia for dental milling”, (in preparation).

(学会発表)

- 1) 田中秀和, “燃焼合成法と爆発衝撃圧縮を利用した TiC/Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 系傾斜組成機能材料の作製”, 第4回九州セラミックス夏季セミナー (1997.8.1-2).
- 2) 田中秀和, 友重竜一, 今村喜八郎, 千葉 昂, “燃焼合成/熱間衝撃圧縮法による TiC/Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 系傾斜組成機能材料の作製”, 日本セラミックス協会 第10回秋季シンポジウム (1997.10.2-4).
- 3) 田中秀和, 加藤昭夫, 千葉 昂, 友重竜一, “燃焼合成/熱間衝撃圧縮法による TiC/Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl 系傾斜組成機能材料の作製”, 火薬学会 秋季大会 (1997.10.28-29).
- 4) 田中秀和, 友重竜一, 加藤昭夫, 今村喜八郎, 千葉 昂, “SHS を利用した熱間衝撃圧縮法による TiB<sub>2</sub>/TiNi/Cu 系 FGM の作製”, 日本セラミックス協会 1998 年年会 (1998.3.29-31).
- 5) 山添正稔, 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “メタルセラミックス用陶材の蛍光特性について”, 日本歯科技工学会 第22回学術大会 (2000.9.16-17).
- 6) 山添正稔, 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “メタルセラミックス用陶材の機械的性質と接着強さについて”, 日本歯科技工学会 第22回学術大会 (2000.9.16-17).
- 7) 山添正稔, 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “メタルセラミックス用陶材の銀による黄変抑制について”, 日本歯科技工学会 第22回学術大会 (2000.9.16-17).
- 8) 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “金属焼付用マージン陶材の開発”, 日本歯科技工学会 第23回学術大会 (2001.8.25-26).
- 9) H. Tanaka, M. Yamazoe, T. Hoshikawa, H. Yamamoto, T. Anraku, A. Kato, “Inhibition of silver-yellowish coloration on the dental ceramics by cerium oxide”, *Proceeding of the 18th Japan-Korea International Seminar on Ceramics*, November 20-22, 2001, Kagoshima Japan.
- 10) 田中秀和, 丸加奈子, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “メタルセラミック修復物におけるマージン陶材の操作性と適合”, 日本歯科技工学会 第24回学術大会 (2002.8.10-11).
- 11) R. Tomoshige, K. Matsuo, H. Tanaka, A. Kato, “Effect of alkali element on yellowish coloration in dental porcelain”, *Proceeding of the 21th Korea-Japan International Seminar on Ceramics*, November

- 4-6, 2004, Kwangju Korea.
- 12) 高橋 久, 田中秀和, 星川 武, 坂輪光弘, “オールセラミックス用陶材に関する研究”, 日本歯科技工学会 第 26 回学術大会 (2004.7.31-8.1).
  - 13) 星川 武, 山添正稔, 田中秀和, 清水 悟, 山本裕久, 安楽照男, “低融性リユースイト質セラミックスの開発”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 47 回春期大会 (2006.4.22-23).
  - 14) H. Tanaka, M. Yamazoe, T. Hoshikawa, H. Yamamoto, T. Anraku, R. Tomoshige, “Inhibition effect of the cerium element on yellowish coloration by silver in dental porcelain”, *Proceeding of the 24th Korea-Japan International Seminar on Ceramics*, November 22-24, 2006, Asan Korea.
  - 15) 田中秀和, 星川 武, “陶材用リユースイト質ガラスセラミックスの熱的安定性に及ぼす乳濁材の効果”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 49 回春期大会 (2007.5.12-13).
  - 16) 三嶋尚史, 星川 武, 田中秀和, “陶材用リユースイト質ガラスセラミックスにおけるリユースイトとサニディンの生成機構”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 49 回春期大会 (2007.5.12-13)/
  - 17) 林邦 彦, 加藤喬大, 田中秀和, 山本樹育, “オールセラミックス用陶材とメタルセラミックス用陶材の色調の違いについて”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 58 回秋期大会 (2011.10.22-23).
  - 18) 田中秀和, 森本太郎, 佐藤雄司, 山添正稔, 安楽照男, “歯科切削加工用ジルコニアの焼結過程が透光性に及ぼす影響”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 63 回春期大会 (2014.4.12-13).
  - 19) 成清久純, 田中秀和, 佐藤雄司, 山添正稔, 安楽照男, “歯科切削加工用ジルコニアの加工性と焼結収縮”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 64 回秋期大会 (2014.10.4-5).
  - 20) 森本太郎, 田中秀和, 佐藤雄司, 山添正稔, 安楽照男, “超高透明性を有した新規歯科切削用ジルコニアの開発 (第 1 報) 機械的特性”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 64 回秋期大会 (2014.10.4-5).
  - 21) 田中秀和, 佐藤雄司, 山添正稔, 安楽照男, “超高透明性を有した新規歯科切削用ジルコニアの開発 (第 2 報) 光学特性”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 64 回秋期大会 (2014.10.4-5).

- 22) 成清久純, 田中秀和, 佐藤雄司, 山添正稔, 安楽照男, “歯科切削加工用ジルコニアのエージング評価”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 65 回春期大会 (2015.4.11-12).
- 23) 成清久純, 田中秀和, 佐藤雄司, 山添正稔, 安楽照男, “歯科切削加工用ジルコニアのエージング評価 (第 2 報) 硬さとマイクロ観察”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 66 回秋期大会 (2015.10.3-4).
- 24) 成清久純, 森本太郎, 田中秀和, 山添正稔, 安楽照男, “歯科切削加工用ジルコニアの焼結過程が透光性に及ぼす影響 (第 2 報) ”, 日本歯科理工学会学術講演会 第 67 回春期大会 (2016.4.16-17).
- 25) 田中秀和, 成清久純, 山添正稔, 前田敏彦, “歯科用ジルコニアの焼成履歴に伴う色調変化について”, 日本歯科審美学会 第 27 回学術大会 (2016.8.27-28).
- 26) 遠藤優太, 田中秀和, 山添正稔, 加藤喬大, “ジルコニア用ステイン陶材の歯ブラシ摩耗耐性”, 日本歯科理工学会 第 29 回学術大会 (2017.4.15-16) 発表予定

(特許)

- 1) 山添正稔, 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “ガラスセラミックス及びその製造方法”, 日本特許出願 特開 2001-316130.
- 2) 山添正稔, 田中秀和, 星川 武, 山本裕久, 安楽照男, “ガラスセラミックス及びその製造方法”, 日本特許出願 特開 2001-316131.

(著書)

- 1) 歯科用 CAD/CAM ハンドブックⅢ (共著, 2016)

## 謝辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、多くの助言と懇切なご指導を賜りました高知工科大学 環境理工学群 学群長 前田敏彦教授に深甚なる感謝の意を表しますとともに、有益なご助言とご指示を賜りました高知工科大学 環境理工学群 古田守教授、環境理工学群 河野日出夫教授、システム工学群 副学群長 楠川量啓教授、システム工学群 川原村敏幸准教授に心より感謝申し上げます。

また、本研究の遂行にあたり、多大なご指導を頂きました崇城大学 工学部 ナノサイエンス学科 友重竜一教授に深く感謝いたします。

博士課程への進学のお機会を快く与えて下さいました山本貴金属地金株式会社 代表取締役会長 山本裕久氏、統轄顧問 山本隆彦氏に深く感謝いたします。

最後に、本研究の取り組みを理解して頂き、ご協力いただきました山本貴金属地金株式会社の皆様に御礼申し上げます。

田中 秀和